N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
Ao 106 7

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

par

Claude TOURNÉ

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : **RÉDUCTION ELECTROLYTIQUE DES MÉTATUNGSTATES : PRÉPARATION ET ETUDE DE NOUVEAUX DÉRIVÉS RÉDUITS DODÉCATUNGSTIQUES.**

Soutenue le 7 Novembre 1966 devant la Commission d'Examen.

MM. **BENARD** Président

SOUCHAY

CHARLOT Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0008

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
Ao 106 7

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

par

Claude TOURNÉ

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : **RÉDUCTION ELECTROLYTIQUE DES MÉTATUNGSTATES : PRÉPARATION ET ETUDE DE NOUVEAUX DÉRIVÉS RÉDUITS DODÉCATUNGSTIQUES.**

Soutenue le 7 Novembre 1966 devant la Commission d'Examen.

MM. **BENARD** Président

SOUCHAY

CHARLOT Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1967, n° 9, p 3196

N° 570. — Réduction électrolytique des métatungstates : Préparation et étude de nouveaux dérivés réduits dodécatungstiques. I. — Étude polarographique du métatungstate de sodium (*),

par Claude Tourné.

(Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, 34-Montpellier.)

(Manuscrit reçu le 18.4.67.)

La réduction polarographique du métatungstate à différentes concentrations et différents milieux est étudiée. Les hauteurs de vague sont comparées à celles du monotungstate.

Alors que pour ce dernier il existe en milieu HCl 8 N deux vagues $W^{VI} \rightarrow W^{V}$ ($E_{1/2} = -0{,}2$ volts) et $W^{V} \rightarrow W^{III}$ ($E_{1/2} = -0{,}66$ volts), le passage $W^{VI} \rightarrow W^{V}$ pour le métatungstate dans le même milieu se partage en trois vagues :

$$W_{12}{}^{VI} \rightarrow W_{12}{}^{VI} + 2\,e^- \qquad E_{1/2} = -0{,}2 \text{ volt dans HCl 8 N}$$
$$W_{12}{}^{VI} + 2\,e^- \rightarrow W_{12}{}^{VI} + 4\,e^- \qquad E_{1/2} = -0{,}28 \text{ volt} \quad —$$
$$W_{12}{}^{VI} + 4\,e^- \rightarrow W_{12}{}^{V} \qquad E_{1/2} = -0{,}48 \text{ volt} \quad —$$

La vague $W^{V}{}_{12} \rightarrow W_{12}{}^{III}$ existe aussi pour $E^1/_2 = -0{,}67$ volt. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel-chlorure de potassium saturé.

Les potentiels de demi-vague pour le métagunstate sont fortement déplacés vers des potentiels plus négatifs lorsque l'acidité diminue et la vague $W^{V}{}_{12} \rightarrow W_{12}{}^{III}$ disparaît dès pH = 1.

Les composés dodécacondensés de la série $(X\,M_{12}O_{40})^{n-}$ ou M = Mo ou W font l'objet d'études parallèles. Ce sont en effet les polyanions dodécacondensés les mieux connus (**), ils présentent l'intérêt de constituer une série isotype nombreuse.

Dans cette série les métatungstates $(H_2W_{12}O_{40})^{6-}$ ont la particularité de posséder 2 atomes d'hydrogène au centre de l'anion au lieu d'un seul hétéroatome (Si, P, B, As, Ge, Al, Co, Rh, Fe). On peut penser qu'il puisse se comporter comme un isopolyanion bien qu'ayant la constitution des hétéropolyanions.

L'existence de ces 2 atomes d'hydrogène est confirmée par de nombreux critères, notamment par la décomposition thermique de l'anion (1) et par des méthodes physiques (R M N) (2).

Cette constitution confère à l'anion métatungstique une stabilité remarquable en solution, comparativement aux autres ions polytungstiques — para et pseudométatungstate dont le domaine de pH d'existence est plus restreint (3, 4). Notamment l'anion métatungstique subsiste en milieu acide (même fortement acide). En milieu alcalin il se dégrade plus ou moins rapidement selon les conditions du milieu (5).

Une étude d'ensemble de la réduction de polyanions est entreprise au laboratoire et c'est dans ce cadre que se place le présent travail sur la réduction des métatungstates. Cette étude porte essentiellement sur le métatungstate de sodium; quelques résultats ont été recoupés avec le métatungstate de potassium et l'acide métatungstique.

L'étude de composés réduits a déjà été faite par différents auteurs (6, 7, 8). Des résultats plus récents sont obtenus par ailleurs sur la réduction des anions hexamolybdiques, hexa et décavanadiques (9), des hétéropolyanions dodécamolybdiques (10 à 13) et dodécatungstiques (14), montrant la possibilité de stades de réduction nombreux.

Dans les composés obtenus, très colorés, le degré d'oxydation moyen de l'élément (V, Mo, W) est compris entre le degré maximum (V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}) et le degré immédiatement inférieur (V^{IV}, Mo^{V}, W^{V}).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans la réduction des oxydes par voie sèche et conduisant à de nombreuses phases d'oxydes non stœchiométriques fortement colorés en bleu (15, 16), ou dans la réduction conduisant aux oxydes mixtes tels que les bronzes de tungstène et autres « bronzes » comparables

$$M_xV_2O_5,\ M_xMoO_3,\ M_xWO_3$$

avec $o < x < 1$. On sait que dans ce dernier cas on doit admettre la délocalisation des électrons fixés par réduction et que l'on n'a pu mettre en évidence la localisation d'atomes au degré d'oxydation maximum et inférieur. Cette délocalisation a été admise dans le cas de polycations tels que $(Nb_6Cl_{12})^{2+}$, $(Ta_6Cl_{12})^{2+}$ (17).

A notre connaissance aucun travail n'a été effectué sur la réduction du métatungstate.

Les travaux sur la réduction de W^{VI} en solution concernent le monotungstate en milieu chlorhydrique (18, 19). D'autres travaux récents mais limités concernent la réduction d'hétéropolyanions (20, 21, 22).

La complexité et le nombre de stades de réduction obtenus nous ont obligé à nous limiter au seul cas des métatungstates. Quelques expériences ont été faites avec le pseudométatungstate dans le but de vérifier si la réduction du métatungstate entraînait ou non sa transformation en pseudo-métatungstate.

Nous avons effectué une étude systématique de la polarographie du métatungstate à différentes concentrations et dans des milieux de différentes acidités afin d'élucider les étapes de réduction. Les mesures sont faites à la température de 20°.

En milieu acide fort (HCl 8N) le monotungstate de sodium présente deux vagues polarographiques de réduction, correspondant aux stades successifs $W^{VI} \rightarrow W^{V}$ et $W^{V} \rightarrow W^{III}$, cette dernière double de la précédente (19), les deux vagues sont bien définies.

Dans le cas du métatungstate de sodium la vague $W^{VI} \rightarrow W^{V}$, plus négative que celle du tungstate se partage en trois vagues de hauteur correspondant à 2, 4, 12 électrons (pour 12 W). La vague équivalente à la deuxième vague du tungstate ($W^{V} \rightarrow W^{III}$) se retrouve bien en milieu fortement acide mais elle décroît lorsque l'acidité diminue pour devenir nulle dans HCl 0,1 N. Nous avons vérifié que l'intensité du courant varie selon la loi d'ILKOVIC. Les potentiels de demi-vague et de palier sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

(*) Partie de la thèse de doctorat ès Sciences Physiques soutenue le 7 novembre 1966 à Paris, N° CNRS : AO 1067.

(**) *Polyanions et Polycations*, P. Souchay, Gauthier-Villars, 1963.

Étude de la vague correspondant à la réduction

$$W^{VI} \xrightarrow{+e} W^{V}.$$

Cette vague se divise en 3 vagues de hauteur correspondant à 2, 4, 12 électrons (W^{V}), elle a été étudiée dans des milieux d'acidité et de compositions différentes.

Si l'on fait varier la hauteur h de la colonne de mercure, pour une acidité et une concentration en W données, le rapport $i_d/\sqrt{h}$ est sensiblement constant quelles que soient l'acidité et la concentration en W. Le courant est donc bien dû à un courant de diffusion seul.

D'autre part, $E_{1/2}$ ($W^{VI} \rightarrow W^{V}$) ne varie pas lorsque la hauteur de la colonne de mercure varie (tableau I).

TABLEAU I

C at/g W/l	i_d µA	Hauteur h de la colonne de mercure en cm	$i_d/\sqrt{h}$
5.10^{-3}	9	20	2,01
HCl 6 N	12	30	2,19
	13	40	2,1
	15	50	2,12
	16	60	2,1
2.10^{-3}	6,15	20	1,37
HCl 0,1 N	7,05	30	1,29
	8,25	40	1,30
	8,55	50	1,21
	8,85	60	1,14
$0,5.10^{-3}$	1,5	30	0,27
HCl 6 N	1,61	40	0,26
	1,80	50	0,25
	1,95	60	0,25
$0,5.10^{-3}$	1,45	20	0,32
pH 4,65	1,55	30	0,28
	1,80	40	0,28
	2,10	50	0,29
	2,35	60	0,30
$0,5.10^{-3}$	1,57	20	0,35
HCl 0,1 N	1,82	30	0,33
	2,07	40	0,33
	2,25	50	0,32
	2,40	60	0,31

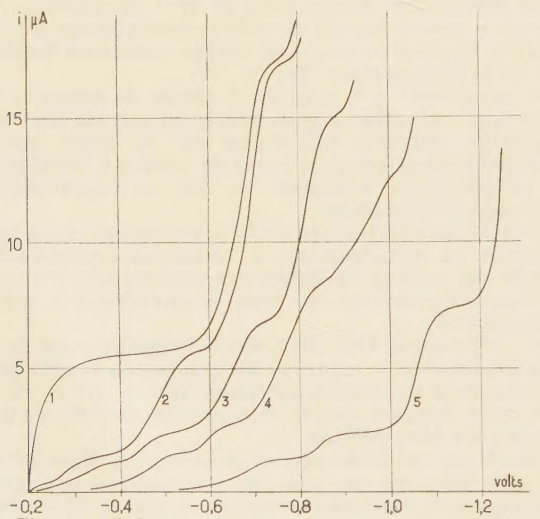


Fig. 1. — Polarogrammes comparés du métatungstate et du monotungstate.

c = 0,002 at.g W/l;
1) monotungstate HCl 8 N;
2) métatungstate HCl 8 N;
3) — HCl 1 N;
4) — HCl 0,1 N;
5) — pH 5.

1° Influence du milieu sur la hauteur de la vague.

Les hauteurs de vague seront exprimées par la valeur du courant de diffusion i_d en µA; les concentrations en atome-gramme de W/litre. Pour une concentration donnée en métatungstate, les mesures faites à différentes acidités montrent que l'intensité augmente quand l'acidité diminue. Au-dessous de pH 2, en milieu tampon, il y a une légère diminution mais l'intensité est toujours supérieure à celle obtenue dans HCl 1N. L'étude a été faite pour des solutions dont la concentration en acide HCl varie de 8N à 0,1N et dans des tampons jusqu'à pH 4,6; au-dessus de ce pH le métatungstate ne présente aucune vague de réduction polarographique nette. Dans HCl 8N seulement on retrouve la hauteur de la vague du tungstate dans ce même milieu. Celle-ci sert de base à la comparaison entre monotungstate et métatungstate. La hauteur relative des trois vagues (2, 4, $12e^-$) se conserve quelle que soit l'acidité, les vagues correspondant à la réduction en 2 et $4e^-$ sont d'autant plus nettes que le milieu est moins acide (fig. 1).

Dans $HClO_4$ et H_2SO_4, pour une même concentration en W et en acide, les hauteurs de vague et les potentiels de demi-vague sont identiques à ceux trouvés dans HCl.

TABLEAU II

C. at. g. W/l	Milieu	i_d correspondant à la réduction $W^{VI} \rightarrow W^{V}$	$E_{1/2}$ réd. $4e^- \rightarrow 12e^-$ (W^{V})
2.10^{-3}	HCl 8 N	5,4 µA = 1 Far.	— 0,48 volt
	HCl 3 N	6 —	— 0,57 —
	HCl 1,1 N	6,9 —	— 0,64 —
	HCl 0,1 N	7,4 —	— 0,73 —
	pH 1,8 (tampon KCl-HCl 1 M)	8,4 —	— 0,74 —
	pH 2,8 (KCl-HCl 1 M)	7,8 —	— 0,84 —
	pH 3,65 (biphtalate HCl 1 M)	7,5 —	— 0,90 —
	pH 4,65 (acide acétique acétate Na 1 M)	7,2 —	— 1,02 —
1.10^{-3}	HCl 8 N	3 —	— 0,49 —
	HCl 3 N	3,15 —	— 0,60 —
	HCl 1,1 N	3,75 —	— 0,64 —
	HCl 0,1 N	3,6 —	— 0,72 —
	pH 1,8	4,35 —	— 0,74 —
	pH 2,8	4,20 —	— 0,84 —
	pH 4,65	4,05 —	— 1 —
tungstate 2.10^{-3}	HCl 8 N	5,5 = 1 Far.	— 0,2 —

TABLEAU III

Milieu	C. at. g W/l	i_d correspondant à à la réduction $W^{VI} \rightarrow W^{V}$
HCl 8 N	$5,3.10^{-3}$	13,05 µA
	3.10^{-3}	7,2 —
	2.10^{-3}	5,4 —
	1.10^{-3}	3 —
	$0,5.10^{-3}$	1,8 —
HCl 0,1 N	$5,3.10^{-3}$	18 —
	3.10^{-3}	10,20 —
	2.10^{-3}	7,05 —
	1.10^{-3}	3,60 —
	$0,5.10^{-3}$	2,02 —

TABLEAU IV

C en at g W/l	Milieu	i_d correspondant à la réduction $W^V \rightarrow W^{III}$ µA	$\frac{i_d}{i_d}$ $(W^V \rightarrow W^{III})$ $(W^{VI} \rightarrow W^V)$	$E_{1/2}$ réduction $(W^V \rightarrow W^{III})$ volt
2.10^{-3}	HCl 8 N	10	1,85	— 0,67
	HCl 3 N	12	2	— 0,77
	HCl 2 N	9,3	1,34	— 0,82
	HCl 1,1 N	8,85	1,28	— 0,82
	HCl 0,4 N	6,75	0,92	— 0,85
	HCl 0,1 N	0		
	pH 1,8	0		
1.10^{-3}	HCl 8 N	5,95	1,98	— 0,67
	HCl 3 N	6	1,90	— 0,79
	HCl 1,1 N	3,75	1	— 0,82
	HCl 0,4 N	3,60	1,14	— 0,85
Tungstate 2.10^{-3}	HCl 8 N	11,25	2,04	— 0,66

C'est donc l'anion métatungstique qui est réduit à l'électrode à gouttes, il n'y a aucune intervention des ions de l'électrolyte ajouté (Cl^-, $SO_4^=$, ClO_4^-).

Pour une même acidité, les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont pratiquement indépendants de la concentration en métatungstate, ils varient cependant avec l'acidité.

Le tableau II résume, pour une concentration donnée en W, les valeurs du courant de diffusion en fonction de l'acidité du milieu et les potentiels de demi-vague correspondant à la réduction $4e^- \rightarrow 12e^-$ (W^V).

On peut considérer que la variation de l'intensité avec la concentration en acide est due à la modification de la viscosité du milieu, ce qui entraîne une variation de la vitesse de diffusion des ions, donc du courant de diffusion.

2° Influence de la concentration en W sur la hauteur de la vague.

La variation de i_d est linéaire en fonction de la concentration en W, tout se passe comme si l'on avait un courant résiduel voisin de 0,6 µA.

Le tableau III donne les valeurs de i_d pour différentes concentrations en W.

Étude de la vague correspondant à la réduction

$$W^V \xrightarrow{+2e^-} W^{III}.$$

Nous avons vérifié comme pour la vague $W^{VI} \rightarrow W^V$ que le courant est dû à la diffusion seule. En milieu fortement acide on a bien une hauteur de vague qui correspond à la réduction $W^V \rightarrow W^{III}$, la hauteur de vague est comparable à celle obtenue dans le cas du tungstate en milieu acide et égale 2 fois la hauteur de la vague $W^{VI} \rightarrow W^V$. Elle décroît lorsque l'acidité diminue pour devenir nulle dans HCl 0,1N et dans les tampons plus alcalins. Ceci semble montrer qu'en milieu moins acide la réduction n'est pas totale dans le temps de réduction polarographique. Dans HCl 1N, sa hauteur est sensiblement égale à celle de la vague $W^{VI} \rightarrow W^V$. On obtient les mêmes résultats dans H_2SO_4 ou $HClO_4$ (fig. 1).

Le tableau IV donne les valeurs du courant de diffusion et les $E_{1/2}$ correspondant à la vague

$$W^V \rightarrow W^{III} \text{ et le rapport } i_d(W^V \rightarrow W^{III})/i_d(W^{VI} \rightarrow W^V)$$

à différentes acidités et concentrations en W.

Théoriquement, ce rapport serait égal à 2 si l'on considère que l'on a la réduction $W^{VI} \xrightarrow{+e^-} W^V$ (1 Faraday mis en jeu) puis $W^V \xrightarrow{+2e^-} W^{III}$ (2 Faradays mis en jeu).

Cette étude polarographique montre que la réduction du métatungstate est possible et se fait en différentes étapes. Les stades de réduction correspondant à l'addition de 2, 4 et 12 e^- (W^V) pour 12 W, sont mis en évidence et l'on peut réduire jusqu'à l'état W^{III} (36 e^-). La formation des composés peu réduits est d'autant plus nette que le milieu est moins acide (pH > 1). La réduction à l'état W^{III} ne s'effectuerait qu'en milieu très acide.

Ces résultats nous ont amené à envisager l'étude de la réduction du métatungstate.

Bibliographie.

(1) Schott et Harzdorf, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, **288**, 15.
(2) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtje et Schwarzman, *Z. für Naturforschung*, 1965, **20** *b*, 725.
(3) Souchay, *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 61.
(4) Jander-Exner, *Z. phys. Chem.*, 1942, **190**, 195.
(5) O. Glemser, W. Holznagel et W. Holtje, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1966, **342**, 75.
(6) Souchay, *Ann. Chim.*, 1944, **19**, 102.
(7) J. Wu, *Biol. Chem.*, 1920, **43**, 189.
(8) Strickland, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 862.
(9) S. Ostrowetski, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 1003.
(10) P. Souchay et R. Massart, *C. R.*, 1961, **253**, 1699.
(11) R. Massart et P. Souchay, *C. R.*, 1963, **257**, 1297.
(12) R. Massart et P. Souchay, *C. R.*, 1963, **256**, 4671.
(13) R. Massart, *C. R.*, 1965, **261**, 3137.
(14) P. Souchay et G. Herve, *C. R.*, 1965, **261**, 2486.
(15) Glemser et Sauer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1943, **252**, 144.
(16) Hägg et Magneli, *Ark. Kemi Mineral. Géol.*, 1944, **19**, 14.
(17) H. Schäfer et R. Gruehn, *J. Less. Common. Metals.*, 1966, **10**, 152.
(18) Collenberg et Backer, *Z. Electrochem.*, 1924, **30**, 230.
(19) Lingane et Small, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 973.
(20) H. Hahn et F. Hahn, *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, 539.
(21) H. Hahn et W. Becker, *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, 513.
(22) K. Schriever et F. A. Rasche, *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, 449.

N° 571. — Réduction électrolytique des métatungstates : préparation et étude de nouveaux dérivés réduits dodécatungstiques. II. — Réduction électrolytique du métatungstate de sodium (*),

par Claude TOURNÉ.

(Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, 34-Montpellier.)

(Manuscrit reçu le 18.4.67.)

La réduction électrolytique des métatungstates est possible jusqu'au stade W^{III} par l'intermédiaire des différents stades suivants qui varient selon les conditions expérimentales (concentration, acidité) :
— hétéropolybleu 2 e^- correspondant à l'anion $(H_2W_{12}O_{40})^{8-}$ stable à pH > 5;
— stade 6 e^- pour lequel l'acide $H_{12}(H_2W_{12}O_{40})$ (rouge) a été isolé; les sels neutres contiennent l'ion $H_3(H_2W_{12}O_{40})^{9-}$ (vert);
— stade 14 e^- : oxyhydroxyde brun échangeur d'ions acide faible.
— stade 18-21 e^- : oxyhydroxyde isolé en milieu H_2SO_4 inerte aux acides et bases;
— stades 21 e^-, 26 e^- (orangé) 31 e^- et 36 e^- (verts) : le premier est anionique, les trois autres cationiques.
Un stade 24 e^- existe sous la forme d'un oxyhydroxyde remarquablement résistant aux acides, bases et même à certains oxydants.
Les propriétés de tous ces composés suggèrent la conservation de la structure de l'ion métatungstique pendant la réduction.

Préparation des composés étudiés. Méthodes d'étude.

1° *Préparation des métatungstates alcalins.*

Ils sont obtenus par la méthode classique : dissolution à chaud de WO_3,H_2O (jaune) fraîchement précipité, dans le tungstate alcalin correspondant, jusqu'à non précipitation par l'acide chlorhydrique concentré ni par un sel de baryum. La meilleure préparation utilise WO_3, H_2O obtenu par attaque chlorhydrique à chaud du tungstate de calcium fraîchement précipité et convenablement lavé. L'acide métatungstique est préparé par passage du métatungstate de sodium sur résine échangeuse de cations Dowex 50.

2° *Critères analytiques qualitatifs et dosages des métatungstates.*

Afin de distinguer facilement les métatungstates des autres tungstates (mono ou polytungstates) qui pourraient se former lors de la réduction et de l'étude des premiers, nous avons utilisé les critères analytiques simples suivants :

— Les métatungstates solubles, même concentrés, ne précipitent pas en milieu acide fort même concentré. Les mono et paratungstates laissent précipiter instantanément WO_3 hydraté dans ces conditions. Une comparaison peut cependant avoir lieu avec les pseudométatungstates qui ne précipitent pas toujours instantanément : ils forment une solution colloïdale qui se colore en jaune et se prend en un gel tungstique au bout de quelques minutes si la solution tungstique est assez diluée. Si cette solution est suffisamment concentrée, la précipitation est immédiate.
— L'addition d'un sel soluble de baryum donne un précipité instantané avec toute solution non métatungstique. Seul est soluble le métatungstate vrai de baryum;
— La réduction polarographique en milieu acide, décrite au chapitre I, est spécifique du métatungstate et le différencie aussi des autres composés tungstiques.
— Son spectre d'absorption UV a la forme caractéristique du spectre UV des composés dodécatungstiques (Si, P, B) (1).

Les métatungstates sont dosés par gravimétrie de WO_3; après précipitation par la cinchonine et calcination à 800° (2), on obtient le titre en W.

3° *Dosage des différents composés.*

Les méthodes suivantes ont donné les meilleurs résultats :

— Sodium et tous les alcalins en faible quantité : photométrie de flamme. Le composé solide est dissous dans l'eau et oxydé par l'eau oxygénée à ébullition quand cela est nécessaire;
— Potassium-rubidium-cæsium : dosage gravimétrique sous forme de tétraphénylborate de K, Rb ou Cs (3).
Les résultats sont recoupés par la méthode utilisée par SADDINGTON et CAHN (4) pour le dosage du sodium dans le paratungstate : formation de KCl, RbCl ou CsCl par attaque du solide par HCl gazeux à 500-600°.
— Ammonium : méthode habituelle de distillation de NH_3 par attaque alcaline en solution et titrage acidimétrique;
— Baryum : précipitation à l'état de $BaSO_4$ après dissolution du solide dans HCl 1N et oxydation par l'eau oxygénée à ébullition. Cette méthode convient dans le seul cas où la solution ne contient pas d'ions tungstiques, le métatungstate de baryum soluble ne gêne pas la précipitation.
Les alcalino-terreux en faible quantité (Ba, Sr, Mg, Ca) sont dosés par photométrie de flamme.
— Tungstène : dosage gravimétrique après précipitation à la cinchonine (2).
— L'eau des sels solides ou des oxydes hydratés : dosage par calcination à l'air jusqu'à poids constant à 600 ° pour les sels, à 800 ° pour les oxydes. La perte d'eau s'accompagne d'un gain de poids dû à l'oxydation des composés par calcination à l'air, on a en réalité :

$$p_{(\text{perte } H_2O)} = \Delta m_{(\text{perte de poids mesurée})} + m_{(\text{gain d'oxygène})}$$

Il faut d'autre part tenir compte qu'à ces températures il y a perte de la molécule d'eau de l'ion métatungstique.

4° *Méthode de réduction et détermination du degré d'oxydation.*

a) La réduction électrolytique est effectuée sur cathode de mercure convenablement agitée, (il n'y a pas de réduc-

(*) Partie de la thèse de doctorat ès Sciences Physiques soutenue le 7 novembre 1966 à Paris. N° CNRS : AO 1 067.

tion sur platine), sous courant de gaz inerte très pur, débarrassé au maximum d'oxygène. Le compartiment anodique est constitué par un vase poreux avec anode de platine pour éviter toute contamination, et aspiration des gaz dégagés dans ce compartiment (O_2, Cl_2 notamment). Les électrolyses sont généralement réalisées à intensité constante ou à potentiel de cathode contrôlé.

La très grande sensibilité à l'oxydation des produits obtenus impose de n'utiliser dans toutes les manipulations de dilution ou de dosage, que des solutions soigneusement débarrassées de l'oxygène dissous, soit par barbotage prolongé d'azote pur, soit par ébullition et refroidissement à l'abri de l'air selon les cas. Des précautions analogues sont prises lors de l'emploi de résines échangeuses d'ions pour la séparation de certains composés. Les résines sont lavées longuement à l'eau désaérée pour les débarrasser de l'oxygène adsorbé.

b) Le degré de réduction des composés obtenus est déterminé par dosage au $KMnO_4$.

— Pour les solutions réduites la prise d'essai est introduite dans l'acide sulfurique 2N, l'addition de $KMnO_4$ 0,1 N se fait sous barbotage d'azote;

— Pour les solides la prise d'essai est introduite dans l'alun ferrique sulfurique; on titre par $KMnO_4$ 0,1 N sans précautions particulières. Les sels de baryum sont dissous dans $HClO_4$ 1N avant d'ajouter l'alun ferrique.

Le degré de réduction sera exprimé en gain d'électrons par ions métatungstique, c'est-à-dire pour 12 W. Nous noterons composé $x\ e^-$ le composé de degré de réduction correspondant à l'addition de x électrons par ion métatungstique.

I. — Étude préalable de l'influence de la concentration.

Afin de définir les concentrations les plus favorables à l'étude de la réduction électrolytique, une série d'expériences a éte faite à des concentrations variant de 0,005 at.g. W/l à 0,5 at.g. W/l. Nous avons pu constater que la réduction ne se fait pas par les mêmes stades selon que la concentration est supérieure ou inférieure à une valeur voisine de 0,007 at,g. W/l.

Pour C > environ 0,007 at.g. W/l les solutions passent par des stades réduits : bleu $2e^-$, rouge $6e^-$ en milieu acide par exemple.

Pour C < environ 0,007 at.g. W/l ces stades peu réduits n'apparaissent pas et le premier stade de couleur rouge orangé est déjà très réduit ($21e^-$).

Autour de cette valeur (0,007 at.g. W/l) un domaine très étroit de concentration sépare les deux comportements. On note parfois dans ce domaine l'apparition fugace du premier composé (bleu $2e^-$).

Notre étude a été effectuée dans les conditions suivantes :

— Pour le premier domaine, la réduction est faite sur des solutions à la concentration C = 0,05 at.g. W/l, ou à une concentration supérieure dans des cas particuliers. Nous les appellerons « solutions concentrées ».

— Pour le deuxième domaine la réduction est faite sur des solutions à la concentration C = 0,005 at.g. W/l. Nous les appellerons « solutions diluées ». C'est la concentration minimum à laquelle nous ayons pu travailler.

II. — Étude en « solution diluée » 0,005 at.g.W/l.

La réduction a été effectuée dans HCl 1N et $HClO_4$ 1N à la concentration C = 0,005 at.g. W/l. Les résultats obtenus sont identiques dans ces deux milieux. Quelques essais faits avec HBr conduisent aux mêmes résultats. Ceci confirme ce que la polarographie a déjà montré : c'est l'anion métatunstique qui est réduit, il n'y a pas formation de complexes entre W et l'ion de l'électrolyte ajouté. Une forte acidité est nécessaire pour éviter la précipitation des solutions au cours de la réduction.

1° *Conditions d'électrolyse.*

On opère avec l'appareillage déjà décrit. Même pour des intensités très faibles (quelques mA) et pour des potentiels de cathode faibles, les composés peu réduits n'apparaissent pas ou apparaissent de façon très fugace et disparaissent rapidement. L'électrolyse est effectuée à des potentiels de cathode croissants et une intensité de 200 mA est nécessaire pour permettre la réduction jusqu'au stade W^{III}.

2° *Mise en évidence des composés par étude spectrophotométrique.*

Les solutions réduites sont colorées. On les étudie par spectrophotométrie au fur et à mesure de leur réduction et on suit la modification du spectre d'absorption. Le spectre de la solution est mesuré dès que la solution est sortie du bac à électrolyse. Il n'y a aucune évolution.

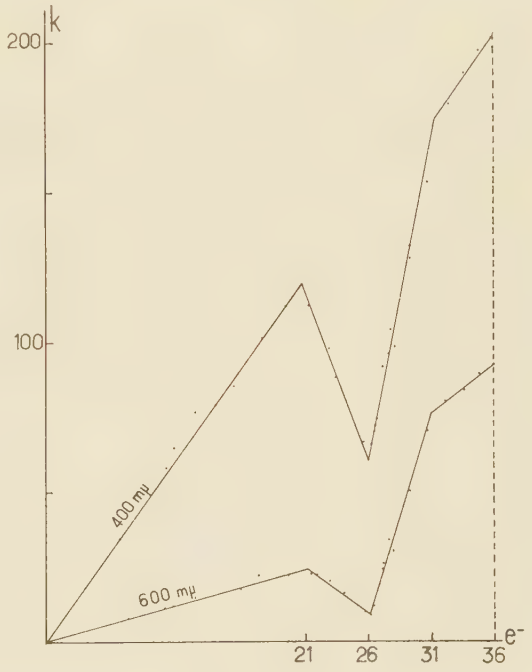


Fig. 1. — Réduction électrolytique du métatungstate. c = 0,005 at.g W/l.

Variations du coefficient d'absorption k (rapporté à la concentration en W) en fonction du degré de réduction exprimé en gain d'électrons par ion métatungstique.

Le coefficient d'absorption k (rapporté à la concentration en W) varie linéairement en fonction du degré de réduction. Aux longueurs d'onde 400 et 600 mμ (fig. 1) la courbe donnant le coefficient d'absorption k en fonction du degré de réduction présente trois points d'équivalence nets qui correspondent à trois composés réduits. Un quatrième composé est obtenu, il correspond à la limite de la réduction : dans ces conditions, le tungstène est au degré d'oxydation III.

Les quatres composés correspondent à l'addition de x électrons par ion métatungstique (à 12 W) à raison de :

$x = 21$ électrons, solution rouge clair;
$x = 26$ électrons, solution orangée;
$x = 31$ électrons, solution verte;
$x = 36$ électrons, solution vert foncé;

la réduction se fait par étapes successives correspondant chacune à l'addition de cinq électrons. Les spectres d'absorption des quatre composés sont représentés figure 2.

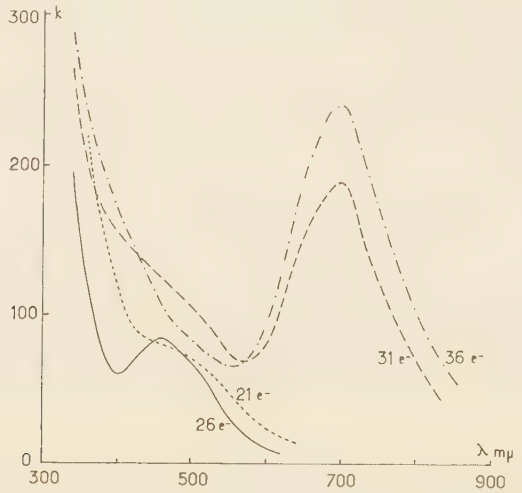


Fig. 2. — Spectres d'absorption en solution aqueuse des 4 dérivés réduits 21, 26, 31 et 36 électrons (par ion métatungstique). Le coefficient d'absorption k est rapporté à la concentration en W. Le coefficient d'absorption réel est obtenu en multipliant k par le degré de condensation n en W des composés ($n = 12$).

Les spectres d'absorption des solutions jusqu'au stade de réduction $21e^-$ passent par un point isobestique à 310 mμ. La réduction du métatungstate se fait donc uniquement en composé $21e^-$. Pour des raisons de commodité d'échelle on a porté log k en fonction de la longueur d'onde (fig. 3).

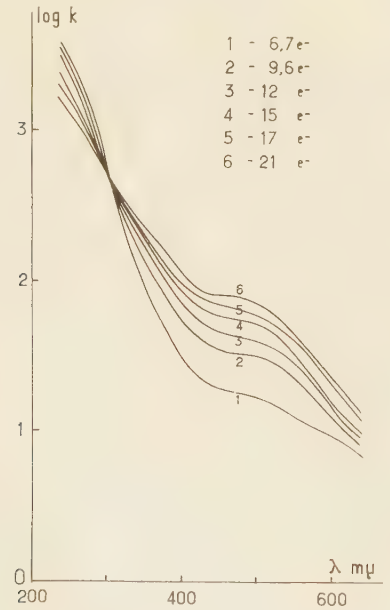


Fig. 3. — Évolution du spectre d'absorption de la solution entre 0 et 21 e^-.

Le spectre d'absorption du composé $26e^-$ présente un maximum pour $\lambda = 460$ mμ, il coupe le spectre d'absorption du composé $21e^-$ en deux points à 490 mμ et 450 mμ.

Quand on poursuit la réduction au delà du stade $26e^-$, la solution devient verte et l'absorption croît dans la région 600-800 mμ, un maximum très accusé apparaît à 700 mμ sur le spectre d'absorption du composé $31e^-$. Le spectre d'absorption du composé $36e^-$ présente aussi un maximum à 700 mμ. Les deux spectres se coupent en deux points à 570 mμ et 430 mμ, les spectres intermédiaires des solutions entre $31e^-$ et $36e^-$ passent par ces deux points. La réoxydation par l'air se fait en repassant par les différents stades décrits.

Tous ces composés réduisent à la longue l'eau de la solution ce qui empêche leur conservation, même en tube scellé. Pour les deux solutions vertes la réoxydation se fait en solution orangée avec précipitation. Pour les composés $21e^-$ et $26e^-$ l'oxydation est plus lente.

Il semble que la structure métatungstique ne soit pas détruite, puisque la solution réoxydée en W^{VI} régénère l'ion métatungstique : pas de précipitation de WO_3 par addition d'acide fort, sel de baryum soluble, comportement polarographique et spectre UV des solutions de métatungstate. Ce résultat ne dépend pas de l'oxydant. On emploie généralement l'eau oxygénée ou l'eau de brome, ou simplement l'air.

3° *Comportement polarographique.*

Les solutions sont polarographiées à différents degrés de réduction au cours de l'électrolyse, sans dilution préalable, à la C = 0,005 at.g. W/l, dans l'acide HCl ou $HClO_4$ 1N où elles sont préparées. Dans ce milieu, pour le métatungstate non réduit, les hauteurs des vagues $W^{VI} \rightarrow W^V$ et $W^V \rightarrow W^{III}$ sont égales.

a) *Évolution des vagues de réduction.*

Les vagues qui correspondent à l'addition de 2 et $4e^-$ par ion métatungstique sont peu nettes dans ce milieu. La hauteur de la première diminue normalement et s'annule pour un degré de réduction correspondant environ à l'addition de $2e^-/12$ W, celle de la seconde diminue à partir du degré de réduction global correspondant à W^V et s'annule pour l'addition de $21e^-/12$ W.

La hauteur de la vague qui correspond pour le métatungstate à la réduction $W^{VI} \rightarrow W^V$, c'est-à-dire à l'addition de $12e^-/12$ W (1 Faraday), diminue quand le degré de réduction augmente et ne s'annule exactement que pour la formation du premier composé (addition de $21e^-/12$ W). La courbe donnant i_d hauteur de la vague $W^{VI} \rightarrow W^V$ en fonction du degré de réduction devient linéaire pour un degré de réduction voisin de $5e^-$ (fig. 4, Courbe 1).

La hauteur de la vague $W^V \rightarrow W^{III}$ en fonction du degré de réduction reste constante jusque vers le stade de réduction $12e^-$ et commence à diminuer à partir de ce stade (fig. 4, courbe 2).

Aucune discontinuité n'apparaît pour les quatre composés mis en évidence par spectrophotométrie. La hauteur de la vague s'annule quand le composé correspondant à l'addition de $36e^-/12$ W est formé. Tout le tungstène est alors à l'état W^{III}. Ce comportement polarographique permet de recouper le dosage obtenu avec $KMnO_4$ 0,1 N.

b) *Évolution des vagues d'oxydation.*

Dès le début de la réduction le polarogramme des solutions réduites comporte une vague anodique d'oxydation de $E_{1/2} = -0,08$ volt. La hauteur i_d de cette vague augmente et varie linéairement quand le degré de réduction de la solution croît. Sa hauteur maxima, atteinte pour

la formation du premier composé $21e^-$ correspond à $12e^-/12$ W soit 1 Faraday (fig. 4, courbe 3). Au delà du composé $21e^-$ on ne retrouve pas cette vague.

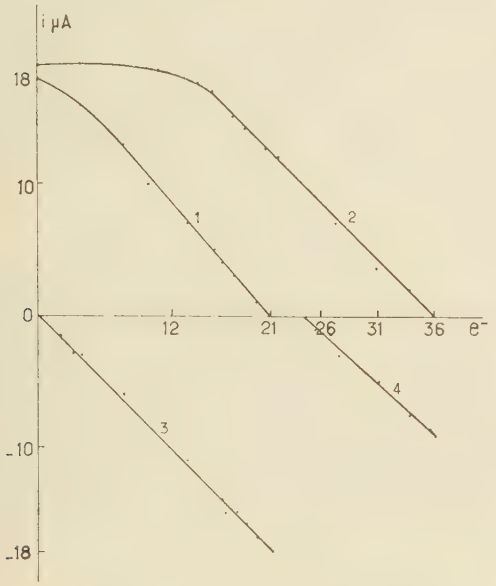


Fig. 4. — Variation des hauteurs de vague polarographiques de réduction et d'oxydation des solutions réduites entre 0 et 36 e^-.
— 1 vague $W^{VI} \rightarrow W^{V}$ — 3 Vague 21 $e^- \rightarrow W^{VI}$
— 2 Vague $W^{V} \rightarrow W^{III}$ — 4 Vague 36 $e^- \rightarrow 24\ e^-$

Le processus n'est pas « réversible », si nous considérons qu'un système réversible est un système pour lequel les vagues d'oxydation se reproduisent à des potentiels identiques à ceux des vagues de réduction correspondantes.

En poursuivant la réduction au-delà du stade $21e^-$, une seconde vague anodique, plus négative que la précédente ($E_{1/2} = -0,8$ volt) apparaît pour des solutions

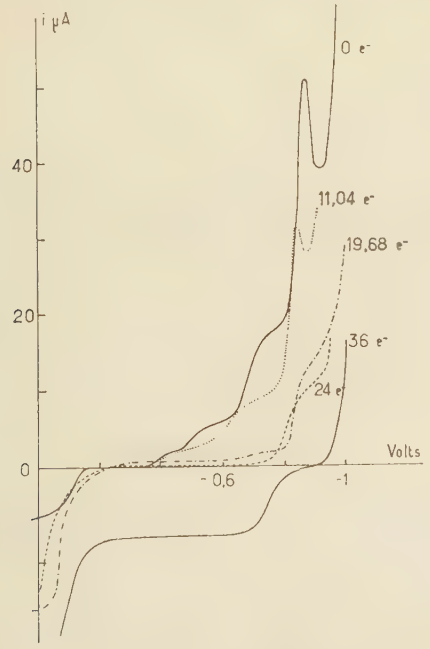


Fig. 5. — Polarogrammes des solutions réduites entre 0 et 36 e^-(W_{12}^{III}).

de degré de réduction moyen égal et supérieur à 4 (addition de $24e^-/12$ W). Sa hauteur i_l varie linéairement avec le degré de réduction (fig. 4, courbe 4). Cette vague anodique correspond à la réoxydation partielle du tungstène trivalent, elle atteint sa hauteur maxima quand tout le tungstène est à l'état trivalent et correspond alors à $6e^-/12$ W soit $^1/_2$ Faraday. Cette oxydation correspondrait donc à l'oxydation de la moitié du W^{III} en W^{IV}.

La figure 5 donne l'aspect de polarogrammes pour différents degrés de réduction.

4° Étude des ions obtenus par fixation sur résines échangeuses d'ions.

Ces essais doivent permettre de déterminer la nature des ions réduits. Les résines cationiques employées sont de type acide fort (acide sulfonique) : Dowex 50 et Amberlite IR 120. Les résines anioniques sont de type base forte (ammonium quaternaire) : Dowex 2 et Amberlite IR 401, ou base faible (polyamine) : Amberlite IR 45. L'absorption est essayée pour tous les composés sur résine anionique (forme OH^-) et cationique (forme H^+). La fixation est toujours rapide. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I

Composé réduit	Amberlite IR-120 Dowex 50 cationique forme H^+	Amberlite IR-401 Dowex 2 anionique forme OH^-	Amberlite IR-45 anionique forme OH^-
21 e^-	—	+	+
26 e^-	+	—	—
31 e^-	+	—	—
36 e^-	+	—	—

Ceci montre donc que dans le composé $21e^-$ tout le tungstène rentre dans un anion oxygéné alors que pour les trois autres il rentre exclusivement dans un cation.

Il faut noter que le métatungstate se fixe très lentement sur ces résines, mais rapidement sur des résines permettant la fixation de gros ions (D.E.A Séphadex A. 25). On vérifie que, après un passage sur résine, les composés réduits sont entièrement fixés. La solution restante ne contient aucune trace de W : il n'y a pas précipitation à la cinchonine. La fixation de ces composés ne peut donc pas être imputée à une oxydation car celle-ci ne se faisant qu'en métatungstate — non fixé par ces résines — la solution restante précipiterait par addition de cinchonine.

Tous ces composés sont aussi obtenus avec le métatungstate de K et avec l'acide métatungstique dans HCl ou $HClO_4$.

5° Comportement particulier avec formation d'un oxyde hydraté.

Ce comportement est apparu lorsque dans les conditions d'électrolyse décrites ci-dessus nous avons effectué la réduction dans H_2SO_4. Dès le début de l'électrolyse il se forme un précipité.

Les conditions optima de sa formation ont été déterminées et il est préparé par électrolyse du métatungstate à la concentration 0,02 at.g. W/l dans H_2SO_4 0,5 N. Le solide, brun-rouge, est amorphe mais se filtre bien. Les mesures de degré de réduction effectuées sur un grand nombre de préparations montrent qu'il est compris entre

l'addition de 21 et 18,5 e^-, avec un grand nombre de valeurs voisines de $21e^-$. Il est exempt de sodium. C'est un oxyde hydraté.

Insoluble dans la soude, il est soluble dans HCl et $HClO_4$ concentrés à ébullition et donne une solution rouge-orangé. Il est insoluble dans l'eau, et en suspension, la seule addition d'eau oxygénée l'oxyde en une solution incolore qui a tous les critères de l'acide métatungstique. Cette même suspension s'oxyde très lentement à l'air avec dissolution sous forme d'acide métatungstique. Ceci nous permet de penser que cet oxyde a une structure dodécatungstique analogue à celle du métatungstate.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de quelques dosages.

TABLEAU II

% W	Degré d'oxydation en gain $d'e^-$/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Déshydratation correspondante exprimée en Nombre H_2O/12 W (*)
65,82	20,4	17	43
67,40	20,88	15	38
67	19,44	15,5	39
66,41	18,7	16,25	41
68,9	18,48	13	34
67	20,16	15,5	39

(*) Cette perte comprend les molécules d'eau d'hydratation et celles provenant des OH.

Des réductions effectuées en présence d'acide, autre que H_2SO_4, ont montré que des polyacides oxygénés — au minimum biacides — permettaient d'aboutir à cet oxyde hydraté dans les mêmes conditions : $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, NaH_2PO_4, mélange $HCl + H_2SO_4$. Des monoacides forts tels que l'acide benzène monosulfonique donnent lieu à une précipitation partielle.

III. — Étude des solutions de C > 0,007 at.g. w/l. Composé $2e^-$.

Si l'on augmente la concentration en W des solutions électrolysées, des composés peu réduits sont obtenus. Le premier stade de réduction correspond à celui connu pour les hétéropolyacides (5 à 12) : addition de $2e^-$/12 W; il a été mis en évidence par polarographie. Le palier de réduction est d'autant plus net que l'acidité est plus faible.

Le tableau ci-après donne $E_{1/2}$ pour la réduction $W^{VI} \rightarrow$ composé $2e^-$, en fonction de l'acidité :

TABLEAU III

Acidité du milieu	E 1/2 vague de réduction $W^{VI} \rightarrow$ composé $2e^-$	Potentiel du palier	
pH 4,5	— 0,65 volt	— 0,75 volt	
pH 2,8	— 0,55 —	— 0,65 —	
HCl 0,1 N	— 0,44 —	— 0,48 —	paliers peu nets
HCl 1 N	— 0,35 —	— 0,40 —	
HCl 5 N	— 0,27 —	— 0,32 —	
HCl 8 N	— 0,25 —	— 0,28 —	

1° *Conditions d'électrolyse.*

La réduction est effectuée soit à potentiel de cathode contrôlé correspondant au palier $2e^-$, soit sous intensité constante de 70 mA (de faibles intensités sont nécessaires pour éviter une précipitation). La concentration, sauf précision, est de 0,05 at. g. W/l, l'acidité du milieu sera précisée au cours de l'étude. La formation de composé $2e^-$ ne dépend pas de la nature de l'acide ajouté (H_2SO_4 — HCl — $HClO_4$ — $H_2C_2O_4$ — différents tampons) contrairement à ce que nous avons vu précédemment pour les solutions diluées.

2° *Mise en évidence du composé. Étude spectrophotométrique.*

La solution a une coloration bleue dès le début de la réduction (cette coloration rappelle celle obtenue pour les hétéropolyacides), elle est étudiée par spectrophotométrie au fur et à mesure de la réduction. Aux longueurs d'onde 400, 600 et 800 mμ, la courbe donnant le coefficient d'absorption k (par atome W) en fonction du degré de réduction présente un point d'équivalence net pour le composé correspondant à l'addition de $2e^-$ par ion métatungstique (fig. 6). Les mesures ont été faites dans un tampon acétique pH 5. Le spectre du composé $2e^-$ pur est représenté

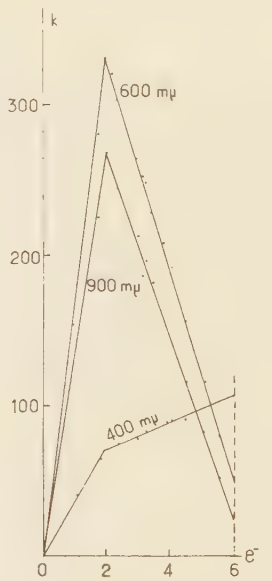


Fig. 6. — Réduction électrolytique du métatungstate; $c = 0{,}05$ at.g.W/1, pH = 5. Variations du coefficient d'absorption k (rapporté à la concentration en W) en fonction du degré de réduction global de la solution exprimé en gain d'électrons par ion métatungstique.

(fig. 7), il présente un maxima à 600 mμ. La solution est rapidement oxydée en présence d'air. La réoxydation en W^{VI}, régénère l'ion métatungstique comme le montrent les essais de tous les critères analytiques déjà énumérés.

3° *Nature de l'ion réduit.*

Le composé se fixe sur résine échangeuse d'anion D. E. A. Séphadex A 25 (forme OH^-), prouvant le caractère anionique de l'ion réduit obtenu. Il ne se fixe pas sur résine échangeuse de cation S.E. Séphadex C 25. Il faut noter aussi qu'il n'y a pas fixation sur résine du type Dowey 2 (forme OH^-) ou Amberlite IR 401 (forme OH^-) comme on l'a déjà constaté pour le métatungstate lui-même. Ce comportement rapproche étroitement le métatungstate et son anion réduit à $2e^-$.

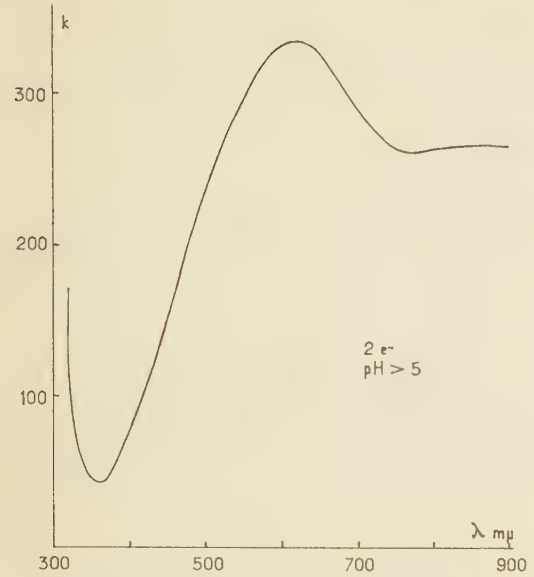


Fig. 7. — Spectre d'absorption du composé 2 e^-.
k est rapporté à la concentration en W. Le coefficient d'absorption réel est obtenu en multipliant k par 12.

4° Conditions de formation.

Des mesures faites dans des milieux d'acidités différentes montrent qu'aux faibles pH le composé est peu stable, la stabilité augmente avec le pH.

L'étude systématique a été faite à différents pH, par spectrophotométrie. En milieu acide plus concentré que HCl 1N, il est pratiquement impossible d'avoir des valeurs reproductibles dans les spectres d'absorption et l'évolution est très rapide.

La courbe donnant le coefficient d'absorption k en fonction du pH (fig. 8) montre qu'à pH > 2,8, le spectre d'absorption ne varie pratiquement plus quand le pH augmente, ce qui montre la stabilité du composé 2e^- dès pH 2,8.

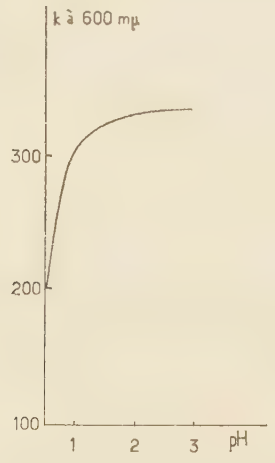


Fig. 8. — Stabilité du composé 2 e^- en fonction du pH.

Le composé 2e^- est stable en milieu alcalin : même en milieu NaOH 1N, on n'observe aucune modification du spectre d'absorption; à ce pH le métatungstate est détruit.

Son obtention jusqu'à pH voisin de 10 est possible par réduction électrolytique. Pour cela on s'est assuré que le métatungstate n'est pas détruit dans un tel milieu pendant le temps d'électrolyse nécessaire à l'obtension du stade 2e^-.

Dès pH 6 le polarogramme du métatungstate ne présente aucune vague de réduction nette ce qui pourrait laisser supposer sa destruction. Cependant l'étude du spectre d'absorption UV permet de déterminer la vitesse de dégradation en fonction du pH à la température de 20°.

Une étude succinte en divers tampons donne les résultats suivants, pour une durée de réaction de une demi-heure et de une heure, la concentration étant 0,02 at.g. W/l, soit $\frac{0,02}{12}$ en métatungstate (0,0016 M en métatungstate):

TABLEAU IV

Composition du tampon	pH initial	Temps de réaction : 1/2 h		Temps de réaction : 1 h	
		pH nouveau	% métatungstate restant	pH nouveau	% métatungstate restant
Borax 0,025 M + HCl	7,06	7,06	100	7,06	100
	8,21	8,21	100	8,21	100
Bicarbonate 0,025 M + NaOH,	9,36	9,36	100	9,36	100
	10,17	10,17	100	10,17	100
	10,64	10,48	96	10,22	92
Carbonate 0,025 M + NaOH .	11,24	10,80	89	10,60	85
	11,40	10,80	72	10,65	67
	11,90	11,84	0		
Bicarbonate 0,25 M + NaOH .	8,77	8,77	100	8,77	100
	9,18	9,18	100	9,18	100
	9,68	9,68	94	9,68	83
	10,20	10,18	91	10,18	83
	10,83	10,58	64	10,50	20
Carbonate 0,25 M + NaOH ..	11,30	11,10	25	10,67	16
	11,50	11,30	0		

La diminution du pH pendant ce laps de temps nous montre qu'un équilibre n'est pas atteint instantanément. Une dégradation de métatungstate intervient à pH > 10,2 (tampon 0,025 M) et pH > 9,5 (tampon 0,25 M). Dans ces deux cas, le pH de la solution diminue légèrement mais nettement au cours du temps, montrant une forte consommation en OH^-. Les spectres d'absorption UV et les réactions analytiques comparées des divers tungstates montrent que cette dégradation se fait en monotungstate suggérant la réaction :

$$(H_2W_{12}O_{40})^{6-} + 18\ OH^- \rightarrow 12\ WO_4^{2-} + 10\ H_2O.$$

Cette réaction n'étant pas instantanée, sa vitesse doit donc augmenter quand la concentration en OH^- de la solution est plus forte. Une étude effectuée avec des mélanges métatungstate-soude donne les résultats suivants pour une concentration de 0,02 at. g. W/l, soit 0,0016 M en métatungstate :

TABLEAU V

C_{OH^-}	% métatungstate restant en solution		
	Temps 1/2 h	Temps 1 h	Temps 24 h
0,001	100	100	100
0,01	72,3	67,7	61
0,02	46,1	37,7	32,8
0,03	22,3	12,6	0
0,04	6,6	1,9	0
0,05	1	0	0
0,1	0,17	0	0

Une étude récente (13) montre que cette dégradation dépend beaucoup de la température.

Compte tenu de ces résultats nous avons effectué des réductions électrolytiques à pH voisin de 10,2, la vitesse de dégradation étant négligeable et permettant, dans des conditions bien définies, la réduction jusqu'au stade $2e^-$. Par exemple, avec la cellule à électrolyse utilisée, il faut 20 mn pour réduire jusqu'au stade $2e^-$, 125 cm^3 de solution contenant 0,05 at.g. W/l, dans un tampon 0,025 M, si l'intensité est de 70 mA. Dans ces conditions aucune dégradation n'a jamais été observée; on le vérifie par le spectre d'absorption du composé $2e^-$ et les critères analytiques de la solution réoxydée.

5° *Évolution du composé* $2e^-$ *à* pH < 2,8.

L'évolution dans HCl 1N est suivie par spectrophotométrie. Les solutions sont conservées en flacons ou tubes scellés en présence de gaz inerte. Les courbes d'absorption des solutions varient au cours du temps et passent par un point isobestique à 380 mμ (fig. 9). Avant chaque mesure on vérifie par un dosage oxydimétrique que le degré de réduction de la solution n'a pas varié et correspond toujours à $2e^-$.

Bien que cette solution soit d'apparence bleue, son oxydation par barbotage d'air laisse une solution de coloration légèrement rouge, dont le spectre correspond à un composé plus réduit $6e^-$ dont il sera question par la suite.

Il semble que l'acidité du milieu favorise une dismutation du composé $2e^-$ selon :

3 Bleu ($2\ e^-$) → Rouge ($6\ e^-$) + 2 (Métatungstate).

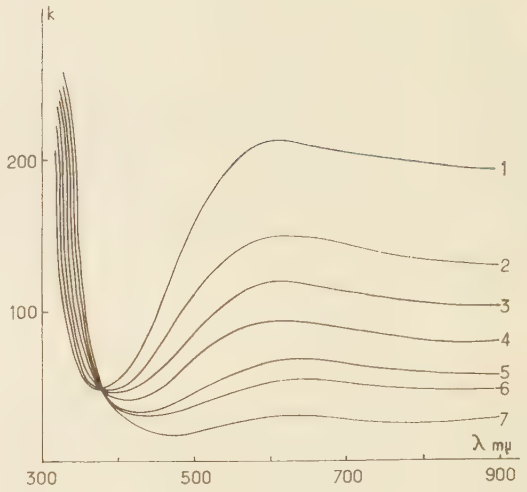


Fig. 9. — Évolution dans le temps du composé $2\ e^-$ en milieu acide : (HCl 1 N).

— 1 Mesures immédiates — 5 Après 4 h
— 2 Après 1/2 h — 6 Après 8 h
— 4 Après 2 h — 7 Après 7 jours

Comme on le verra l'oxydation de l'air du composé rouge $6e^-$ est extrêmement lente relativement à celle du composé $2e^-$. Ceci permet de doser les composants d'une solution évoluée. En outre, la mesure de l'absorption à 900 mμ (où le métatungstate n'absorbe pas et le composé $6e^-$ pratiquement pas) permet de recouper les résultats de l'analyse oxydimétrique. L'analyse d'une solution après douze heures d'évolution donne les résultats suivants :

Analyse oxydimétrique		Analyse spectrophotométrique à 900 mμ	
($2\ e^-$)	% 17,5		15,3
($6\ e^-$)	% 28,2	($6\ e^-$) + (métat.)	84,7
(métat.)	% 54,3	par différence	

Compte tenu des erreurs dues aux manipulations à l'air (composé $2e^-$ très oxydable) ces résultats confirment la dismutation selon l'équation indiquée ci-dessus. La dismutation n'est pas totale, la solution contient encore du composé $2e^-$.

A partir de huit jours environ commence à se déposer un solide gélatineux bleu foncé et dont le dépôt augmente lentement avec le temps. Le dépôt se produit principalement à la surface du récipient en verre. Son analyse montre que c'est un oxyde hydraté de degré de réduction correspondant à l'addition de $2e^-/12$ W. Insoluble dans l'eau ou les acides, il ne se redissout pas par addition d'eau oxygénée mais forme un précipité de WO_3 jaune. Ceci laisse supposer que cet oxyde n'est pas de type métatungstique.

L'évolution des solutions $2e^-$, très lente dès pH 2,8 devient nulle aux pH > 4,5. D'autre part, le précipité formé est d'autant plus abondant que le milieu dans lequel il précipite est plus acide.

6° *Comportement polarographique.*

Les solutions sont polarographiées au fur et à mesure de la réduction après dilution à la concentration 0,005 at.g. W/l dans un milieu de pH convenable et suffisamment désaéré. Les potentiels sont toujours donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

a) *Vague de réduction.*

Quand le composé $2e^-$ est formé le polarogramme de la solution comporte deux vagues de réduction :

composé 2 e^- + 2 e^-/12 W → Composé 4 e^- $E_{1/2} = -0{,}67$ v à pH 2,8

composé 4 e^- + 8 e^-/12 W → W^V $E_{1/2} = -0{,}87$ v à pH 2,8

La hauteur des vagues correspond bien respectivement à $2e^-$ et $8e^-$ pour 12 W. Les potentiels de demi-vague sont identiques à ceux du métatungstate dans un même milieu.

b) *Vague d'oxydation.*

Dès le début de la réduction le polarogramme des solutions présente une vague d'oxydation dont la hauteur augmente avec le degré de réduction et atteint sa hauteur maximum ($2e^-$/12 W) quand le composé $2e^-$ est formé. La réoxydation se fait donc en métatungstate :

composé 2 e^- — 2 e^-/12 W → W^{VI} $E_{1/2} = -0{,}55$ v à pH2,8.

Le potentiel de demi-vague correspond au potentiel de demi-vague de la réduction W^{VI} → composé $2e^-$.

A pH 10,4, la vague d'oxydation a un potentiel de demi-vague de — 0,65 volt, elle ne peut pas être comparée au polarogramme du métatungstate dans un tel milieu.

Le polarogramme sera représenté sur la figure comportant aussi les polarogrammes de solutions plus réduites (fig. 12, p. 84).

7° *Préparation et titrage de l'acide $2e^-$.*

L'acide métatungstique est obtenu par passage du métatungstate de sodium sur résine cationique Dowex 50.

Fig. 10. — Titrage potentiométrique (1) de l'acide bleu $2e^-$ par NaOH et conductimétrique (2) par RbOH.

L'acide $2e^-$ est préparé par réduction électrolytique de l'acide métatungstique à la concentration 0,05 ou 0,1 at. g. W/l sous une intensité constante de 70 mA environ. C'est une solution bleu foncé.

Le titrage potentiométrique de l'acide $2e^-$ par NaOH a été effectué dans NaCl M/2, à la concentration 0,05 at.g. W/l, soit 0,05/12 en acide. On met en évidence le point d'équivalence pour l'addition de six équivalents OH pour une mole d'acide (fig. 10, courbe 1). Le point d'équivalence correspond à la neutralisation d'un acide faible dont la constante serait :

$K = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$ à la force ionique utilisée.

Le titrage conductimétrique a été effectué par NaOH, KOH et RbOH. Le titrage par KOH et RbOH s'accompagne d'une précipitation partielle du sel solide pour des concentrations trop fortes en acide. Cependant, pour des concentrations C < 0,05 at.g. W/l cette précipitation n'a pas lieu et on met alors en évidence les septième et huitième acidités (fig. 10, courbe 2, titrage par RbOH), ce sont des acidités très faibles. Nous verrons plus loin que les sels neutres correspondent à huit acidités.

8° *Préparations des sels cristallisés.*

On fait cristalliser les sels de K, Rb, NH_4 et pyridine de l'anion réduit $2e^-$: par addition en léger excès du chlorure correspondant, finement pulvérisé, à la solution ayant atteint le degré de réduction $2e^-$ et de concentration 0,05 at.g. W/l à 0,5 at.g. W/l. A l'exception du sel de pyridine, aucune cristallisation ne se produit en milieu acide; en milieu tampon pH 4,5 la précipitation est immédiate. Le sel obtenu est bleu foncé, finement cristallin. On filtre sur verre fritté, on lave avec un mélange eau-éthanol bien désaéré, puis à l'éthanol ou à l'éther de pétrole et on sèche en dessiccateur sous vide à la température ambiante. La précipitation est totale. Les sels de lithium et de sodium n'ont pu être obtenus par cette méthode.

Le sel de potassium cristallise directement par électrolyse du métatungstate de potassium à pH > 4,5.

Tous les sels obtenus sont de type métatungstique : en effet, après redissolution dans l'eau et oxydation, ils donnent une solution incolore qui a tous les caractères des solutions métatungstiques.

a) *Composition des différents sels obtenus.*

Ils sont dosés par les méthodes déjà décrites après dissolution dans l'eau. Le dosage du tungstène peut être effectué par simple calcination à l'air pour les sels d'ammonium et de pyridine : on obtient WO_3. On vérifie qu'il n'y a pas d'oxydation au cours de la précipitation qui se fait toujours sous barbotage d'azote. Tous les sels sont hydratés.

Les résultats de quelques dosages sont les suivants :

TABLEAU VI

Sel de potassium.

Précipitation à pH — 4,5.

% W	% K	Nombre de K/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
65,87	9,25	7,92	5,00	9,17
64,86	9,15	7,96	5,30	10,00
65,21	9,2	7,96	5,90	10,97

Sel de rubidium.

Précipitation à pH 4,5.

% W	% Rb	Nombre de Rb/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
60,71	13,35	5,84	3,62	7,54
60,43	15,44	6,5	7,13	14,41
60,62	15,54	6,5	4,57	9,1
61,11	14,50	6,12	4,88	10
62,11	15,28	6,25	5,18	9,22

Précipitation à pH > 10.

56,45	15,66	7,16	7,55	16,19
55,00	15,45	7,22	7,47	16,69
57,69	15,86	7,09	6,45	13,75

Sel d'ammonium.

Précipitation à pH 4,5.

% W	% NH_4	Nombre de NH_4/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
71,31	3,45	5,93	7,98	8
71,83	3,51	6,00	9,05	9

Sel de Pyridine.

Précipitation HCl 0,1 N *à* 1 N.

% W	% Py	Nombre de Py/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
68	12,26	5,02	14,23	3,45
67,01	11,75	4,89	15,90	7,45
65,6	11,07	4,71	13,07	3,61
67,9	12,27	5,02	14,36	3,62

Les sels les plus nombreux correspondent à la salification des six premières acidités fortes ou moyennes mises en évidence par titrage de l'acide réduit. Pour le sel de rubidium à pH 4,5, les résultats sont assez dispersés; même en milieu très alcalin pH $\simeq$ 11,5 (alcalinisation par RbOH), on ne précipite pas le sel contenant huit Rb/12 W, on ne dépasse pas 7,22 Rb/12 W.

b) *Caractères des différents sels obtenus.*

— Le titrage du sel de potassium par NaOH et HCl en milieu NaCl $\frac{M}{2}$ a été effectué. La courbe de titrage montre que l'on est en présence du sel neutre à 8 K, toutes les acidités étant salifiées. Le spectre d'absorption de la solution de ce sel est identique à celui de la solution d'électrolyse correspondant au composé $2e^-$. Tous les résultats obtenus confirment le processus de réduction suivant à pH assez élevé :

$$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-} + 2\,e^- \rightarrow [H_2W_{12}O_{40}]^{8-}.$$

Ce processus ne nécessite aucune hydrogénation de l'anion. La formule précédente ne faisant pas apparaître le degré de réduction du W, l'écriture formelle de l'anion est proposée ci-dessous :

$$\left[H_2 \begin{matrix} W_{10}^{VI} \\ W_2^{V} \end{matrix} O_{40}\right]^{8-}$$

— La stabilité à l'oxydation des sels solides obtenus est variable. Nous constatons que les sels les plus stables sont les sels neutres alcalins. Le sels de potassium (8 K) peut être conservé indéfiniment à l'air, le sel de rubidium (6 Rb) commence à s'altérer au bout d'un mois.

Des essais pour obtenir un sel de césium aboutissent à un précipité floconneux qui se rassemble et donne un solide bleu plus clair que les précédents sels et très mal cristallisé. Il ne contient généralement pas plus de 6,6 Cs^+ par anion même lorsqu'il est précipité en milieu alcalin. Précipité à pH 4,5 c'est vraisemblablement un sel acide et est alors très oxydable. L'évaporation sous vide d'une solution de l'acide $2e^-$ donne aussi un solide rapidement oxydable à l'air. Cette sensibilité à l'oxydation est également élevée pour tous les sels d'une base azotée (NH_4^+, $C_5H_5N^+$, $(CH_3)_4\,N^+$). Ces sels ne contiennent généralement pas plus de six cations azotés. On constate donc que la sensibilité à l'oxydation est d'autant plus importante que le nombre d'acidités salifiées de l'acide $2e^-$ est plus faible.

IV. — Étude des solutions de C > 0,007 at.g. w/l. Composé $6e^-$.

En poursuivant l'électrolyse au delà du stade $2e^-$ dans certaines conditions, on obtient un nouveau composé dont le degré de réduction correspond à l'addition de six électrons par ion métatungstique. Ce stade de réduction n'est pas mis en évidence par polarographie.

L'électrolyse est effectuée dans les conditions indiquées au chapitre précédent, sous intensité constante de 70 à 100 mA. Elle est perturbée par une précipitation qui se produit pour un degré de réduction plus ou moins grand selon l'acidité du milieu, elle peut être retardée en milieu acide jusqu'au stade $6e^-$ et évitée en milieu plus alcalin à pH > 7.

A. — *Étude en milieu acide.*

1° *Mise en évidence par étude spectrophotométrique.*

L'électrolyse est effectuée dans HCl 1N ou 0,1N, à la concentration 0,05 ou 0,1 at.g. W/l. Les spectres des solutions à différents degrés de réduction, au delà du stade $2e^-$, passent par un point isobestique à 420 mμ montrant l'existence de deux formes en équilibre : le composé $2e^-$ et une nouvelle forme rouge plus réduite (fig. 11, mesures faites dans HCl 0,1N). Pour les longueurs d'ondes supérieures à 500 mμ le coefficient d'absorption k (rapporté à la concentration en W) diminue linéairement au delà du stade $2e^-$.

A 900 mμ, l'absorption des solutions rouges est négligeable par rapport à celle du composé $2e^-$. A cette longueur d'onde on peut donc, pour une solution donnée, de degré de réduction supérieur à $2e^-$ calculer la proportion x de bleu $2e^-$ d'où la proportion $(1-x)$ de rouge dans le mélange. Connaissant le degré de réduction global de la solution (dosage par $KMnO_4$), le degré de réduction du composé rouge (r) est tel que :

$$bx + (1-x)r = z \qquad b = 2e^-$$

$$z = \frac{s \times 12}{5 \times 0{,}05} = \text{degré de réduction du mélange}$$

(s = le nombre d'électrons équivalents correspondant à une prise d'essai de la solution de 5 cm³).

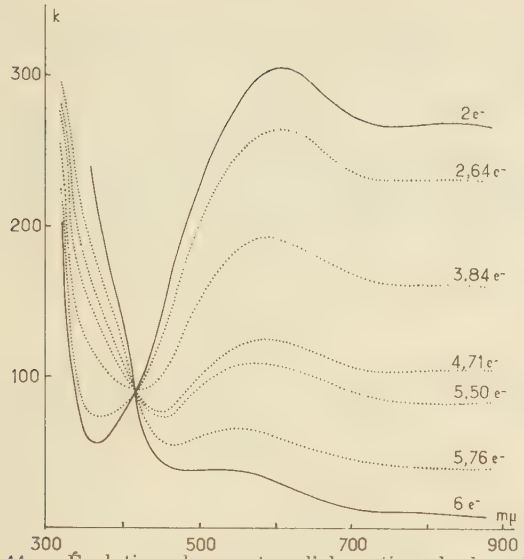


Fig. 11. — Évolution du spectre d'absorption de la solution entre 2 e^- et 6 e^- dans HCl 0,1 N (k est rapporté à la concentration en W).

On calcule ainsi r pour un certain nombre de solutions, on trouve des résultats voisins de $6e^-$.

TABLEAU VII

Milieu	Degré de réduction en gain d'e^-/12 W
HCl 1 N	6,2 5,8 6,4 5,9
HCl 0,1 N	6,4 5,86 6,2
pH 5	6,4 6,3 5,8

On en déduit que la nouvelle forme rouge a un degré de réduction correspondant à l'addition de $6e^-$/12 W (dans ce qui suit nous la désignerons composé rouge $6e^-$). Le spectre d'absorption de la solution est caractéristique; de 480 à 560 mμ l'absorption est constante; elle diminue quand la longueur d'onde augmente (fig. 11, mesures faites dans HCl 0,1N). Le composé rouge $6e^-$ est aussi obtenu en milieu $HClO_4$ et H_2SO_4 de même acidité. Contrairement aux solutions $2e^-$, les solutions $6e^-$ sont très résistantes à l'oxydation par l'air et se conservent en milieu acide. La réoxydation en W^{VI} régénère l'ion métatungstique (vérification des critères analytiques déjà énumérés).

2° *Nature de l'ion réduit.*

Le composé se fixe sur résine échangeuse d'anion D.E.A. Séphadex A 25, prouvant le caractère anionique de l'ion réduit obtenu. Il ne se fixe pas sur résine échangeuse de cation S.E. Séphadex C 25. Comme dans le cas du composé $2e^-$, il n'y a pas fixation sur résine du type Dowex 2 ou Amberlite IR 401.

3° *Comportement polarographique.*

Les solutions sont polarographiées après dilution à la concentration 0,005 at.g. W/l dans un milieu de pH déterminé.

— La vague qui correspond pour le métatungstate à la réduction stade $2e^- \rightarrow$ stade $4e^-$ conserve toujours la même hauteur ($2e^-$/12 W) lorsque le degré de réduction de la solution augmente. Celle qui correspond à la réduction stade $4e^- \rightarrow W^V$ diminue linéairement quand le degré de réduction de la solution augmente. Pour le stade $6e^-$, elle a bien diminué d'une hauteur correspondant à $6e^-$/12 W (fig. 12).

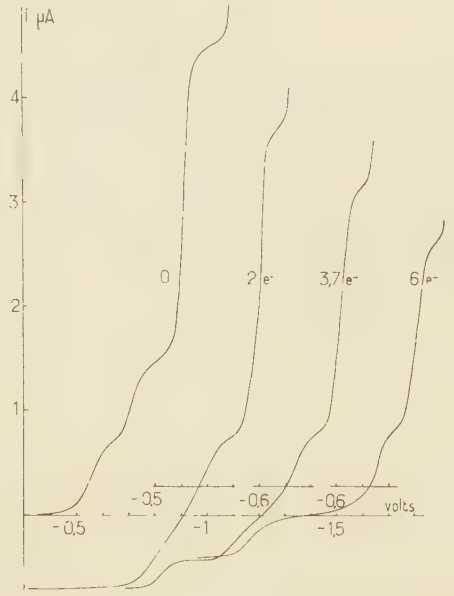


Fig. 12. — Polarogramme des solutions réduites entre 0 et 6 e^- à pH 2,8. Les courbes 2 e^-, 3,7 e^- et 6 e^- ont été décalées en abcisse comme indiqué sur les échelles partielles.

— La hauteur de la vague anodique caractéristique du composé$2e^-$ ($E_{1/2} = -0{,}55$v à pH 2,8) diminue quand le degré de réduction augmente et s'annule pour le stade $6e^-$. Elle est précédée d'une nouvelle vague anodique ($E_{1/2} = -0{,}23$ v à pH 2,8) pour des pH > 2, sa hauteur est environ de $1e^-$ quand la solution a atteint le stade $6e^-$.

4° *Évolution des solutions.*

Le composé rouge $6e^-$ est très stable en milieu acide (HCl 1N ou 0,1 N), des solutions ont été conservées deux ans en ampoules scellées, à l'abri de toute oxydation. Les solutions contenant le mélange $2e^-$ et $6e^-$ en proportions variables évoluent sans oxydation (à l'abri de l'air) d'autant plus rapidement que le milieu est plus acide. L'évolution est due au composé $2e^-$ selon l'équation décrite au chapitre précédent. Cette évolution rend plus difficile l'étude des solutions de concentration en acide supérieure à 1N.

Dans un mélange de composés $2e^-$ et rouge $6e^-$ il est facile d'éliminer le composé $2e^-$ par oxydation ménagée. En effet, un léger barbotage d'air oxyde sélectivement le composé $2e^-$ sans qu'il y ait oxydation du composé $6e^-$ pour lequel l'oxydation à l'air est extrêmement lente.

5° *Préparation et titrage de l'acide* $6e^-$.

a) *Préparation.*

A partir de la solution rouge $6e^-$ obtenue par électrolyse (0,1 ou 0,05 at.g. W/l HCl 0,1N), on isole l'acide correspondant à l'anion réduit. Par passage de la solution sur résines échangeuses d'ions Dowex 2, puis Amberlite IR 120, on élimine Cl^- et Na^+ sans fixer l'anion métatungstique. Il est préférable d'utiliser les solutions chlorhydriques. On obtient ainsi l'acide correspondant à l'anion réduit. La solution est rouge, elle a le spectre d'absorption de la solution $6e^-$ initiale déjà décrite.

Un dosage à la cinchonine donne le titre exact en W, il y a toujours une légère dilution par passage sur les résines. On vérifie le degré de réduction de la solution, l'absence de Na^+ et Cl^-.

La solution d'acide a un pH de 2,07 pour une concentration de 0,04 at.g. W/l $\left(\frac{0,04}{12}\text{ en acide}\right)$ et une résistivité de 263 Ωcm. Elle est très stable à l'air.

b) *Titrage conductimétrique et potentiométrique.*

Le titrage conductimétrique par NaOH M/2 a été effectué à la concentration 0,05 at.g. W/l $\left(\frac{0,05}{12}\text{ en acide}\right)$. La courbe (fig. 13, courbe 1) présente cinq points d'équivalence pour l'addition de deux, quatre, cinq, huit et neuf équivalents OH^- par mole d'acide (à 12 W). On met ainsi en évidence 9 acidités.

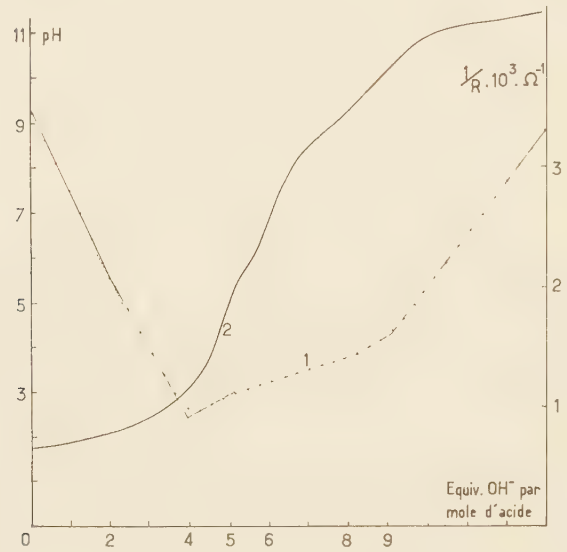


Fig. 13. — Titrages conductimétrique (1) et potentiométrique (2) de l'acide 6 e^- par NaOH.

Le titrage potentiométrique effectué dans NaCl M/2 à la même concentration ne permet de distinguer que trois points d'équivalence à 5, 6 et 8 équivalents OH (fig. 13, courbe 2). Un changement de coloration brusque se produit vers pH 10 : la solution rouge (acide ou saline) devient verte et reste verte par alcalinisation poussée.

Le titrage conductimétrique par KOH et RbOH met aussi en évidence 9 acidités.

c) *Titrage spectrophotométrique.*

Nous avons titré cet acide par spectrophotométrie. La courbe donnant le coefficient d'absorption k en fonction de la quantité de NaOH ajoutée (fig. 14) montre qu'à partir de l'addition de 9 OH^- par mole d'acide k est constant, il n'y a plus évolution du spectre d'absorption par nouvelle addition de base.

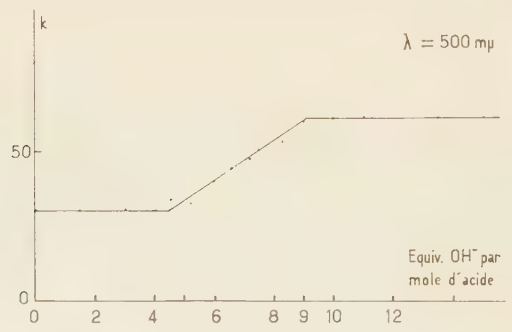


Fig. 14. — Titrage spectrophotométrique de l'acide 6 e^- par NaOH
(k est rapporté à la concentration en W).

d) *Préparation de l'acide à l'état solide.*

La solution d'acide est évaporée dans un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5 à la température ambiante. Elle garde sa coloration rouge et son spectre d'absorption caractéristique pendant toute l'évaporation. On obtient un solide marron foncé, pulvérulent.

Le tableau ci-après donne le résultat de quelques préparations :

TABLEAU VIII

% W	Degré de réduction exprimé en gain d'e^-/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Perte évaluée en nombre de moles H_2O perdues par calcination (pour 12 W) (*)
74,35	6,05	6,23	11,6
74,97	5,93	5,45	10,8
75,79	5,93	4,40	12,0
76,05	5,95	7,73	12,4

(*) Cette perte comprend les molécules d'eau d'hydratation et celles provenant des OH.

Ces résultats confirment le degré de réduction ($6e^-$) attribué aux solution correspondantes. Gardé sous vide, le solide perd du poids, sans qu'il y ait variation du degré de réduction (perte H_2O).

Très soluble dans l'eau, l'acide donne cependant parfois une solution brune (dont la coloration rappelle celle des solutions d'iode) et non une solution rouge. La courbe d'absorption (fig. 15, courbe 1) a une allure analogue à celle de la solution rouge (fig. 15, courbe 2), mais elle est déplacée vers les grandes longueurs d'ondes de 40 mμ environ dans la zone de grande absorption située entre 350 et 450 mμ. L'oxydation de l'acide effectuée par l'air ou l'eau oxygénée, donne une solution incolore qui a les propriétés des solutions d'acide métatungstique, ce qui permet de conclure à une structure analogue à l'acide métatungstique.

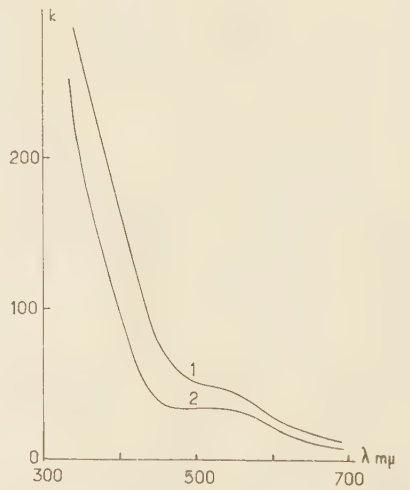


Fig. 15. — Comparaison spectrophotométrique des formes brune (1) et rouge (2) de l'acide 6 e^-.
(k est rapporté à la concentration en W).

Les titrages conductimétriques et potentiométriques par NaOH fait à partir de l'acide solide redissous donnent les mêmes résultats que sur la solution d'acide initiale. Ce qui montre que l'évaporation n'entraîne aucune modification des propriétés acides.

La solution brune de l'acide ($6e^-$) peut aussi être obtenue par traitement à l'ébullition, sous azote pur à concentration constante, de la solution acide rouge. Le spectre d'absorption est identique à celui de la solution brune de l'acide solide redissous.

6° *Étude des sels correspondants à l'acide* $6e^-$.

a) *Sels de potassium et d'ammonium.*

Ils sont préparés par addition de KCl ou NH_4Cl solides, finement broyés à la solution $6e^-$ obtenue par électrolyse. Le nombre de cations fixés dépend essentiellement du pH de la solution.

— *Sels contenant* 4 *K*/12 *W et* 5 *K*/ 12 *W.*

Le sel contenant 4K/12 W précipite à partir de la solution $6e^-$ HCl 0,1 N obtenue par électrolyse. Il se produit une floculation importante par addition de KCl, puis il se dépose très lentement (quelques jours à un mois) des aiguilles rouge-brun que l'on récupère par filtration sur verre fritté à gros pores ce qui permet au précipité gélatineux de passer avec le filtrat.

Le sel à 5 K/12 W précipite immédiatement à partir de la solution $6e^-$ d'électrolyse HCl 0,1N neutralisée entre pH 6 et 7,6 par NaOH. C'est une poudre rouge-brun. La précipitation est rapide et totale. Le tableau IX donne les résultats de quelques dosages obtenus pour ces deux sels.

On vérifie qu'il n'y a pas d'oxydation au cours de la précipitation. Ces deux sels sont très résistants à l'oxydation à l'air. Malgré leur aspect, ils sont mal cristallisés.

Le spectre d'absorption du sel 4 K/12 W dissous est celui de la solution rouge ($6e^-$). Son titrage potentiométrique par la soude dans NaCl M/2 donne deux points d'équivalence : pour l'addition de 1 et 4 équivalents OH^- pour 12 W. La solution alcaline est alors verte.

La solution du sel 5K/12W dans l'eau ou HCl 0,1N est jaune-brun et a un spectre différent de celui de la solution rouge obtenue en milieu acide (fig. 15, courbe 1).

— *Sels contenant* 8 *K*/12 *W et* 9 *K*/12 *W.*

Ils précipitent immédiatement à partir de la solution $6e^-$ d'électrolyse HCl 0,1N neutralisée entre pH 10-11 pour le premier, à pH 11,5 ou légèrement supérieur pour le second. Ces deux sels sont verts, finement cristallisés. Ils sont très oxydables ce qui nécessite leur précipitation et leur manipulation à l'abri de l'air. Par oxydation ils deviennent bleus. Le tableau X donne le résultat de quelques dosages.

Le titrage potentiométrique par NaOH et HCl a été effectué, pour les deux sels, dans NaCl M/2 à la concentration 0,05 at.g. W/l, en absence rigoureuse d'oxygène.

La courbe de titrage du sel 8K/12W présente un point d'équivalence pour l'addition de l'équivalent OH^-/12W; deux points d'équivalence dans le titrage par l'acide : pour l'addition d'un équivalent H^+/12W et environ 3 équivalents H^+/12W.

La courbe de titrage du sel 9K/12W présente deux points d'équivalence : pour l'addition de deux équivalents H^+/12W et quatre équivalents H^+/12W. Aucun point d'équivalence n'apparaît dans le titrage par NaOH.

Pour les deux sels la solution acide est rouge (cf. solution $6e^-$ en milieu acide). Le spectre de la solution de ces sels en milieu alcalin (ils sont difficilement solubles) est identique à celui de la solution verte $6e^-$.

Des sels d'ammonium sont obtenus par des procédés analogues. Ils sont cependant beaucoup plus difficiles à conserver et à manipuler. Ils perdent rapidement NH_3 lorsqu'ils sont conservés à la température ordinaire et sous vide. La coloration vire alors au brun.

b) *Sel de baryum.*

Un seul sel a été isolé de la façon suivante : dans des solutions $6e^-$ HCl 0,1N et toujours à pH < 2,8 on ajoute $BaCl_2$ ou $Ba(NO_3)_2$ solide, finement broyé. Il se produit une floculation et il se forme au bout de quelques heures des aiguilles marron foncé. En 24 heures la précipitation est totale. Le degré de réduction est déterminé après dissolution dans $HClO_4$ dilué.

TABLEAU IX

% W	K %	Nombre de K/12 W	Degré de réduction exprimé en gain d'e^-/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
71,08	5,18	4,11	5,96	4,64	10,02
70,62	4,92	3,93	6,03	3,95	8,89
67,31	4,87	4,03	5,90	5,4	11,40
66,5	6,22	5,2	5,87	6,03	13,33
66,98	5,89	4,90	5,90	5,20	14,09
68,08	5,99	4,85	6,07	4,58	10,40
67,92	5,98	4,97	6,03	5,76	11,93
68,12	5,89	4,88	5,90	6,26	12,80

TABLEAU X

% W	K %	Nombre de K/12 W	Degré de réduction exprimé en gain d'e^-/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
64,49	9,03	7,90	5,90	7,20	15,35
63,98	9,01	7,95	6,05	7,10	15,30
64,35	9,3	8,20	6,07	5,86	12,84
61,13	9,77	9,02	6,07	8,49	18,84
62,24	9,60	8,97	6,05	9,05	17,16

Les dosages donnent les résultats suivants :

TABLEAU XI

% W	% Ba	Nombre de Ba/12 W	Degré de réduction exprimé en gain d'e^-/12 W	Perte brute par calcination à l'air en %	Nombre de H_2O/12 W
65,5	10,08	2,44	6,05	5,85	12,58
65,6	10,3	2,52	5,90	4,17	9,42
65,63	10,08	2,47	5,90	4,98	11,08
66,03	10,04	2,44	5,90	5,46	11,75
65,68	9,85	2,42	5,90	4,44	10,0
66,23	10,03	2,43	5,95	4,78	10,45
65,45	10,24	2,57	5,90	5,56	12,0

Cette composition correspond bien à la formule $Ba_5[H_7(H_2W_{12}O_{40})]_2$. Ce solide est mal cristallisé. Il résiste bien à l'oxydation. Sa solution chlorhydrique est brune et son spectre d'absorption est identique à celui obtenu pour le spectre de la solution du sel 5K/12W.

Tous ces sels sont de type métatungstique, car après dissolution dans l'eau ou HCl 0,1N et oxydation, on obtient une solution incolore qui a tous les critères des solutions métatungstiques.

7° *Réduction au delà du stade* $6e^-$.

En milieu acide on constate que la réduction de la solution se poursuit au-delà du stade $6e^-$ en donnant naissance à un précipité floconneux rougeâtre, dont le degré de réduction est compris entre 13 et $14e^-$ et ne contenant que W — O — H. Nous verrons plus loin que ce nouveau composé présente les caractères d'un échangeur d'ions.

En milieu suffisamment acide (par ex.HCl 1N) et sous une intensité d'électrolyse de 150 à 200 mA ce composé se redissout progressivement pendant que le degré de réduction de la solution continue à augmenter. Les phénomènes accompagnant cette redissolution (coloration bleu violacé) n'ont pu être éclaircis. Lorsque celle-ci est totale la solution a une coloration orangée, un degré de réduction de l'ordre de 24-25e^-/12W et contient les espèces obtenues avec les solutions métatungstiques de concentration 0,005 at.g.W/l. A ce moment les trois composés correspondant à l'addition de $26e^-$ (orangé), $31e^-$ (vert) et $36e^-$ (vert) déjà mis en évidence sont successivement obtenus. Le passage par le stade $21e^-$ a lieu vraisemblablement pendant la redissolution signalée.

Lorsque l'acidité de la solution est très élevée (HCl 4N) un autre solide rouge orangé précipite. Son analyse donne les résultats suivants :

TABLEAU XII

% W	Degré de réduction exprimé en gain d'e^- X12W	Perte brute par calcination à l'air en %	Perte évaluée en nombre de moles H_2O perdues par calcination (pour 12 W) (*)
68,69	24,07	13,11	35,2
70,8	24,05	10,67	30,0
73,62	24,00	7,16	22,4
71,12	24,07	10,30	28,6
70,23	24,00	11,43	31,6
70,6	23,96	10,95	30,6
68,69	24,07	13,11	35,2

(*) Cette perte comprend les molécules d'eau d'hydratation et celles provenant des OH.

Il s'agit d'un oxyde de tungstène hydraté correspondant exactement au degré d'oxydation W^{IV}. Mis en suspension dans l'eau, il se dissout rapidement par addition d'une petite quantité d'eau oxygénée et on obtient alors une solution d'acide métatungstique. Il présente une grande inertie vis-à-vis des acides et des bases, il n'est soluble que dans HCl concentré à chaud.

Nous avons noté que les solutions très réduites ($26e^-$ à $36e^-$) conservées en tubes scellés réduisent l'eau au bout d'un temps d'autant plus court que le degré de réduction est plus élevé. Les solutions se décolorent et il précipite un solide d'hydrolyse, un dégagement d'hydrogène se produit à l'ouverture du tube. Le degré de réduction de ce solide est variable et dépend du degré de réduction de la solution initiale.

B. — *Étude en milieu alcalin.*

Nous avons déjà signalé que le précipité qui se forme vers le stade de réduction $6e^-$ en milieu acide peut être évité à pH > 7. A ces pH la diffusion du liquide anodique à travers le vase poreux nécessite l'emploi d'un vase anodique en verre dont le fond est constitué par un verre fritté de grande porosité dont les interstices sont remplis d'agar-agar et NaCl saturé. Ceci n'augmente pas la résistance de la cellule à électrolyse et empêche toute diffusion du liquide anodique.

1° *Étude spectrophotométrique.*

L'étude détaillée a été réalisée à pH 7,7 (tampon borate) et 10,4 (tampon phosphate) à la concentration 0,05 at.g. W/l L'intensité est de 100 mA, l'agitation doit être importante.

Les variations du coefficient d'absorption k avec le pH ne sont pas très importantes quand on passe de pH 7 à pH 11, le seul changement est la coloration du composé $6e^-$ qui est brun jusque vers pH 10 et vert à pH plus élevé. Dans les deux cas au delà de $6e^-$, quand la réduction se poursuit, la solution est brun-rouge. Les coefficients d'absorption sont légèrement plus élevés à pH plus élevé au delà de $6e^-$.

Dans les deux cas, aux longueurs d'onde 360 et 600 mμ les courbes donnant le coefficient d'absorption k (par at.g. W) en fonction du degré de réduction présentent deux cassures; pour les composés correspondant à l'addition de $2e^-$ et $6e^-$ par ion métatungstique (fig. 16). Ceci confirme l'existence des composés $2e^-$ et $6e^-$ déjà décrits. Au delà du stade $2e^-$ les solutions sont très oxydables. Quels que soient le pH et les longueurs d'onde choisis, il ne semble pas apparaître de discontinuité pour $4e^-$. Les spectres obtenus pour les solutions dont le degré de réduction est compris entre $2e^-$ et $6e^-$ passent par un point isobestique à 420 mμ (fig. 17) confirmant le passage d'une espèce $2e^-$ à une seule autre $6e^-$.

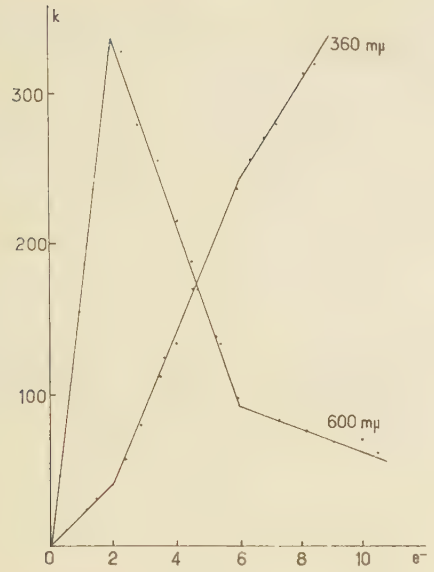


Fig. 16. — Réduction électrolytique du métatungstate; $c = 0{,}05$ at.g.W/l., pH = 10,4. Variations du coefficient d'absorption k (rapporté à la concentration en W) en fonction du degré de réduction global de la solution exprimé en gain d'électrons par ion métatungstique.

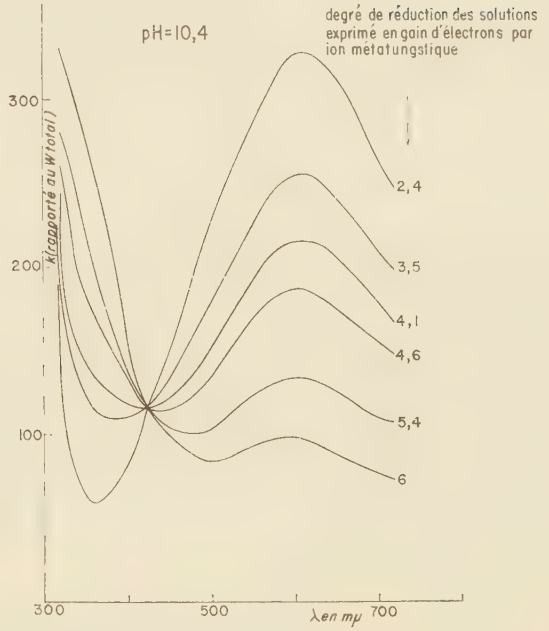


Fig. 17. — Évolution du spectre d'absorption de la solution entre 2 e^- et 6 e^- à pH 10,4.

Au delà de 6e^-, un nouveau point isobestique apparaît à 440 mμ (fig. 18). Mais au voisinage de 11e^- la solution se trouble et précipite ensuite complètement. Le solide obtenu possède un degré de réduction qui varie de 13 à 14e^-. Ce composé a le même degré de réduction que celui isolé en milieu acide (0,1N à 1N). Mais aux pH alcalins sodiques, il contient du sodium, dont la quantité augmente avec l'alcalinité du milieu, laissant entrevoir des propriétés d'échangeur d'ions (cf. tableau d'analyse ci-dessous).

2° *Propriétés du composé* 13-14e^- *échangeur d'ions.*

Le composé 13-14e^- obtenu en milieu acide est un oxyde hydraté, amorphe, de type métatungstique (la vérification est faite par les critères habituels) insoluble dans l'eau et les acides. Il est soluble après oxydation. Le traitement avec des solutions salines (chlorures ou nitrates alcalins par exemple) met en évidence ses propriétés d'échangeur

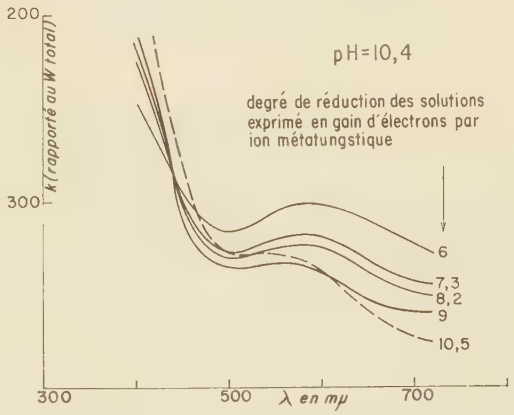


Fig. 18. — Évolution du spectre d'absorption de la solution entre 6 e^- et 10,5 e^- à pH 10,4.

TABLEAU XIII

pH de précipitation	%W	Degré de réduction exprimé en gain d'e^-/12 W	% Na	Perte brute par calcination à l'air en %	Perte évaluée en nombre de moles H_2O perdues par calcination (pour 12 W) (*)
HCl 0,1 N	75,88	13,90	0,20	4,31	12
pH 4,5	64,14	13,20	1,77		
	66,08	12,50	1,69		
	65,20	12,70	1,62		
pH 8,30	61,87	12,20	4,79		
pH 8,85	63,26	13,90	5,16		
pH 10,6	63,00	13,50	4,80		
pH 10,8	54,39	12,96	4,90		
	52,23	13,44	5,00		

(*) Cette perte comprend les molécules d'eau d'hydratation et celles provenant des OH.

d'ions. Il absorbe le cation mais non l'anion du sel. On vérifie qu'une quantité équivalente d'ions hydrogène est libérée : après avoir agité le solide avec $NaNO_3$ 0,1N, on dose la concentration de sodium restant en solution (et celle fixée) et l'hydrogène libéré par titrage par la soude.

L'échange se fait suivant le processus habituel :

$$H_xR + xM^+ \rightleftharpoons M_xR + xH^+$$

Le phénomène est réversible, l'addition d'acide fort redonne la forme hydrogénée initiale. De tels échanges ont déjà été étudiés (14). Après fixation de cation le solide est plus oxydable.

Le titrage par NaOH a été effectué en présence de NaCl M/2 et dans l'eau. (Un titrage rapide est effectué en faisant la mesure deux minutes après l'addition de base). Un point d'équivalence apparaît pour l'addition de 0,6 équivalent OH^-/g. d'échangeur vers pH 6,5 (fig. 19). Le titrage par KOH est analogue dans les mêmes conditions. Cet oxyde hydraté se comporte comme un échangeur cationique acide faible.

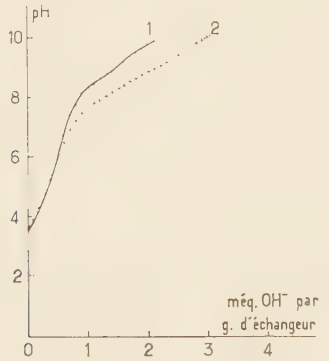


Fig. 19. — Titrage par NaOH du composé échangeur d'ions 14 e^-.

— 1 en solution dans l'eau pure,
— 2 en solution dans NaCl M/2.

Les coefficients de distribution :

$$K_D = \frac{\text{Nombre de milliéquivalents de l'ion restant en solution par ml}}{\text{Nombre de milliéquivalents d'ion absorbé par gramme-échangeur}}$$

ont été déterminés pour les alcalins et les alcalino-terreux (on agite pendant 3 h 200 mg de produit dans 50 ml de solution de nitrate alcalin ou alcalino-terreux 0,1 N, on dose la quantité de cation fixée et celle restant en solution :

	K_D		K_D
Li^+	2,4	Mg^{2+}	4,4
Na^+	5,17	Ca^{2+}	6,7
K^+	5,2	Sr^{2+}	2,8
Rb^+	7,9	Ba^{2+}	2,7
Cs^+	5		

Tous les cations alcalins et alcalino-terreux sont échangés.

3° *Comportement polarographique au delà du stade* $2e^-$.

A ces pH nous n'avons pas de polarogramme de référence du métatungstate pour comparer la hauteur des vagues; nous comparerons avec celle obtenue à pH 5. Un polarogramme du composé $2e^-$ à pH < 7 montre que la hauteur de la vague de réduction en W^V ne varie pas de façon importante quand le pH augmente.

— La hauteur de la vague de réduction $2e^- \rightarrow 4e^-$ est beaucoup plus faible que ce qu'elle devrait être. Elle s'annule pour un degré de réduction voisin de $4e^-$. La hauteur de la vague de réduction en W^V ($E_{1/2} = -1{,}4$ v à pH 10,4) diminue et s'annule vers le stade $11e^-$.

— Une seule vague d'oxydation anodique apparaît ($E_{1/2} = -0{,}58$ v à pH 10,4). Sa hauteur croît linéairement quand le degré de réduction augmente. Elle correspond à l'oxydation de la forme réduite en métatungstate.

C. — *Oxydation du composé* $6e^-$.

Un stade $4e^-$ est mis en évidence par polarographie, il apparaît comme le stade $2e^-$, d'autant plus nettement que l'acidité est plus faible. Ce stade de réduction est d'autre part connu pour certains hétéropolyacides (5 à 10).

Le tableau suivant donne $E_{1/2}$ pour la réduction stade $2e^- \rightarrow$ stade $4e^-$ en fonction de l'acidité :

TABLEAU XIV

Acidité du milieu	$E_{1/2}$ vague de réduction stade $2e^- \rightarrow$ stade $4e^-$	Potentiel du palier	
pH 4,5	— 0,85 volt	— 0,92 volt	
pH 2,8	— 0,64 —	— 0,75 —	
HCl 0,1 N	— 0,55 —	— 0,62 —	
HCl 1 N	— 0,46 —	— 0,55 —	paliers peu nets
HCl 5 N	— 0,36 —	— 0,42 —	
HCl 8 N	— 0,35 —	— 0,4 —	

Nous avons tenté de savoir si à ce stade correspondait un composé. Aucune discontinuité n'apparaît par analyse spectrophotométrique au stade $4e^-$ quelle que soit l'acidité de la solution, quels que soient les potentiels de cathode utilisés pendant l'électrolyse. Nous avons pensé rechercher ce stade de réduction par oxydation du composé $6e^-$.

En milieu acide l'oxydation du $6e^-$ se fait directement et lentement en métatungstate.

En milieu alcalin la coloration passe du vert au bleu par oxydation ce qui nous a amené à faire l'étude spectrophotométrique de l'oxydation.

Les essais sont effectués à diverses vitesses d'oxydation : oxydation lente par l'air, oxydation plus rapide par barbotage d'air, oxydation très rapide par l'eau oxygénée.

A pH 11,7 les solutions ayant un degré de réduction global de $4e^-$ contiennent le composé $6e^-$ avec du métatungstate plus ou moins dégradé et une quantité très

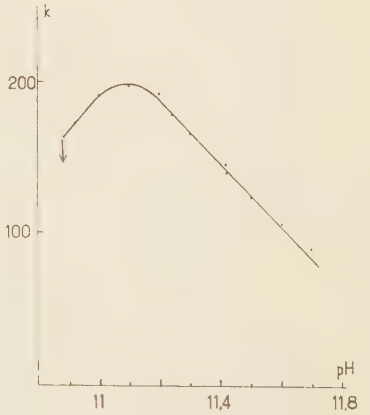


Fig. 20. — Oxydation du composé 6 e^- en fonction du pH.

faible de composé bleu $2e^-$. Les variations du coefficient d'absorption k en fonction du pH (pour un degré de réduction $4e^-$) montre qu'il est maximum pour pH 11,1 quel que soit le mode d'oxydation indiquant que l'oxydation intermédiaire en $2e^-$ ne se fait que dans une zone étroite de pH (fig. 20).

L'étude spectrophotométrique a été effectuée à pH 11,1 :

a) L'oxydation par l'eau oxygénée montre que l'on passe du composé $6e^-$ au métatungstate par l'intermédiaire du composé $2e^-$ comme pour la réduction en milieu alcalin. Les coefficients d'absorption k, pour un même degré de réduction, sont identiques dans les deux processus.

b) Dans le cas de l'oxydation par l'air, plus lente, jusqu'à un degré de réduction voisin de $4e^-$ tout le W est sous forme réduite. Au delà de ce stade (degré de réduction compris entre $4e^-$ et $2e^-$) la solution contient en plus du W réduit, du métatungstate et du monotungstate provenant de sa dégradation. Les coefficients d'absorption k, pour un même degré de réduction sont très inférieurs à ceux trouvés par réduction. Le dosage des différents composés tungstiques de ces solutions montre que lors d'une oxydation lente par l'air, il se produit une oxydation simultanée du composé $6e^-$ et du composé $2e^-$ provenant de l'oxydation de ce dernier.

Il n'y a donc aucune formation de composé $4e^-$ par oxydation du composé $6e^-$.

Bibliographie.

(1) S. Dubois et P. Souchay, *Ann. Chim.*, 1948, **12**, 105.
(2) G. Charlot, *Analyse quantitative minérale.*
(3) G. Kolthoff et Elving, *Treatise on analytical chemistry*, Vol. I, part II.
(4) K. Saddington et R. W. Cahn, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 3526.
(5) J. Wu, *Biol. Chem.* 1920, **43**, 189.
(6) P. Souchay et R. Massart, *C. R.*, 1961, **253**, 1699.
(7) R. Massart et P. Souchay, *C. R.*, 1963, **257**, 1297.
(8) R. Massart et P. Souchay, *C. R.*, 1963, **256**, 4671.
(9) R. Massart, *C. R.*, 1965, **261**, 3137.
(10) P. Souchay et G. Herve, *C. R.*, 1965, **261**, 2486.
(11) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 1944, **19**, 102.
(12) Strickland, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 862.
(13) O. Glemser, W. Holznagel et W. Holtje, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1966, **342**, 75.
(14) C. B. Amphlett, *Inorganic ion exchangers*, Elsevier, 1964.

N° 572. — Réduction électrolytique des métatungstates : Préparation et étude de nouveaux dérivés réduits dodécatungstiques. III. — Vue d'ensemble, interprétation et discussion (*),

par Claude Tourné.

(Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, 34-Montpellier.)

(Manuscrit reçu le 18.4.67.)

Les constitutions possibles des composés dérivés de la réduction des métatungstates sont discutées en rapport avec le modèle de Keggin.

Les stades $2\ e^-$ bleu et $6\ e^-$ possèdent cette structure. L'anion $2\ e^-$ est formé sans hydrogénation. Les formes de réduction supérieures à ce stade sont toutes hydrogénées.

L'hydrogénation successive des 36 oxygènes « externes » de l'ion métatungstique est discutée.

Dans les composés orangés ou rouges les coordinats de chaque W seraient $O^=$ et OH^- ($6\ e^-$, $14\ e^-$, $18\ e^-$, — $21\ e^-$, $21\ e^-$, $24\ e^-$, $26\ e^-$) Dans les composés verts $31\ e^-$ et $36\ e^-$ les coordinats seraient $O^=$, OH^- et OH_2.

1° Les résultats expérimentaux décrits précédemment nous permettent d'établir le tableau donnant les différents composés obtenus selon les conditions de la réduction (Tableau I, page 3215).

2° *Nature dodécatungstique des composés obtenus.*

Tous les composés issus de la réduction en milieu aqueux du métatungstate sont de nature métatungstique, même pour les degrés de réduction les plus élevés 21, 26, 31, $36e^-$, celui-ci correspondant à W^{III}. L'oxydation de ces composés, dissous ou en suspension dans l'eau, par H_2O_2 par exemple, donne instantanément des solutions d'acide métatungstique (cas des oxyhydroxydes) ou de métatungstates (cas des sels). On ne peut donc pas envisager une dégradation de la forme dodécatungstique à partir d'un certain stade de réduction, comme on le constate pour les autres hétérododécatungstates.

Si une dégradation se produisait en formes moins condensées, il est peu probable que l'on obtienne une recondensation rapide par simple oxydation. En effet, les réactions aboutissant à la formation des métatungstates ne sont pas instantanées et n'ont lieu que dans des conditions différentes de celles de ce travail. On doit cependant remarquer que l'action sur les résines échangeuses d'ions des composés très réduits ($21e^-$ à $36e^-$) est différente de celle des autres ($2e^-$ et $6e^-$) et du métatungstate lui-même. Toutes les résines fixent les premiers alors que les derniers ne se fixent pas sur des résines telles que Dowex et Amberlite qui ne permettent pas la fixation de gros ions. Les résines sélectives pour gros ions (type Séphadex) seules fixent les dodécatungstates.

Cet argument serait donc favorable à une décondensation partielle par exemple en groupements hexacondensés analogues à ceux du ψ-métatungstate. Les ψ-métatungstates se fixent sur les résines type Dowex et Amberlite comme les composés très réduits (*). On ne connaît aucun renseignement précis sur la constitution du ψ-métatungstate, le solide étant toujours obtenu amorphe. De plus, il n'est pas stable en milieu très acide où l'on obtient les formes réduites $21e^-$ à $36e^-$ et sa réduction électrolytique n'aboutit pas à ces formes.

(*) Partie de la thèse de doctorat ès Sciences Physiques soutenue le 7 novembre 1966 à Paris, N° CNRS : AO. 1067.

(*) Un travail récent (1) basé sur des vitesses de sédimentation, attribuerait à ce ψ-métatungstate un état deux fois plus condensé que pour le métatungstate, mais la facilité de fixation sur résine ne confirme pas ce résultat. Une forte association de molécules de ψ-métatungstate est possible si cet ion est très hydrogéné ce qui est en accord avec le fait que les ψ-métatungstates n'ont jamais pu être isolés à l'état solide sous formes cristalline. Il semble donc logique de considérer que l'ion ψ-métatungstate est hexacondensé.

TABLEAU I

Acidité	Concentration en métatungstate en at-gW./l	Différents degrés de réduction obtenus
HCl 1 N	0,005	→ rouge-clair ($21e^-$) → orangé ($26e^-$) → vert ($31e^-$) → vert ($36e^-$)
Polyacides oxygénés ou sels acides de ces polyacides	0,005 à 0,02	→ rouge-brun (solide) ($18e^-$ à $21e^-$)
HCl 4 N	0,05	→ bleu ($2e^-$) → rouge ($6e^-$) → composé échangeur d'ions (solide) ($14e^-$) ; simultané : → solution verte / rouge-orangé (solide) ($24e^-$)
HCl 1 N	0,05	→ bleu ($2e^-$) → rouge ($6e^-$) → composé échangeur d'ions (solide) ($14e^-$) → orangé ($26e^-$) → vert ($31e^-$) → vert ($36e^-$)
HCl 0,1 N à pH ⩽ 5	0,05	→ bleu ($2e^-$) → rouge ($6e^-$) → composé échangeur d'ions (solide) ($14e^-$)
pH 7,7	0,05	→ bleu ($2e^-$) → marron ($6e^-$) → composé échangeur d'ions (solide) ($14e^-$)
pH 10,4	0,05	→ bleu ($2e^-$) → vert ($6e^-$) → composé échangeur d'ions (solide) ($14e^-$)

3° *Hypothèse de formation et formule des composés réduits.*

a) *Le composé bleu* $2e^-$ fait partie de la série des hétéropolyanions réduits bleus. La formation d'un ion 8^- montre que le processus de réduction ne nécessite pas d'hydrogénation de l'ion et se fait au contact de la cathode selon

$$(H_2W_{12}O_{40})^{6-} + 2e^- \rightarrow (H_2W_{12}O_{40})^{8-}$$

quel que soit le pH > 2,8.

Le sel neutre contenant 8 K^+/12 W a été isolé.

Les formes hydrogénées de ce degré de réduction ne résistent pas à l'oxydation et l'acide ne peut être isolé de sa solution aqueuse, le contact avec l'air provoque l'oxydation quasi-instantanée. Il en est de même des sels acides isolés (sels d'ammonium et de tétra-méthylammonium). L'hydrogène sur l'anion 8^- a vraisemblablement pour effet de faire cesser la délocalisation parfaite de la charge de l'ion donc la symétrie électronique et d'augmenter la sensibilité à l'oxydation.

On a remarqué que les sels solides des bases azotées peuvent se dismuter avec le temps, rapidement s'ils ont été broyés. Ainsi le sel d'ammonium et de pyridine broyés, donnent un produit rougeâtre qui, dissous dans l'eau, donne une solution rouge contenant du composé $6e^-$ et du métatungstate. Ce comportement est comparable à celui des solutions $2e^-$ en milieu acide donc contenant des formes hydrogénées de l'ion réduit.

b) *Le stade* $6e^-$ comprend trois formes colorées : rouge, brune, verte, dans l'ordre de pH, donc de salification croissante de l'anion. La fixation d'hydrogène joue un rôle important dans le changement de coloration et d'oxydabilité des composés.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet est différent de celui du métatungstate et du composé $2e^-$. Le spectre d'absorption du métatungstate (des silico et phospho 12 tungstiques) présente un maximum à $\lambda = 255$-260 mμ suivi d'un faible minimum; cette forme est inchangée pour le composé $2e^-$, les coefficients d'absorption sont voisins. Pour les composés $6e^-$ le maximum et le minimum sont remplacés par un épaulement, les coefficients d'absorption sont comparables (figure 1). L'importance et la conservation du coefficient d'absorption au voisinage de 250 mμ suggère la conservation du groupement polytungstique.

On considère l'ion métatungstique comme formé d'octaèdres WO_6 agglomérés pour satisfaire au degré d'oxydation VI du tungstène. Il est logique d'admettre que, au delà du stade $2e^-$ lorsque le tungstène est progressivement réduit, cela se traduit par l'hydrogénation d'un certain nombre d'oxygènes puisque l'arrangement dodécatungstique n'est pas détruit. La formation du composé acide $6e^-$ correspondrait donc à la fixation de 12 hydrogènes sur l'ion métatungstique. Le processus de réduction peut s'écrire sous la forme générale :

$$(H_2W_{12}O_{40})^{6-} + 6e^- + nH^+ \rightarrow [H_n(H_2W_{12}O_{40})]^{-12+n}$$

$n = 12$ pour la formation de l'acide auquel correspondrait la formule :

$$H_{12}(H_2W_{12}O_{40}) \quad \text{ou} \quad H_2W_{12}O_{28}(OH)_{12}$$

$$\text{ou } H_{12}\left[H_2 \begin{matrix} W_6^{VI} \\ W_6^{V} \end{matrix} O_{40}\right]$$

pour faire apparaître la forme réduite.

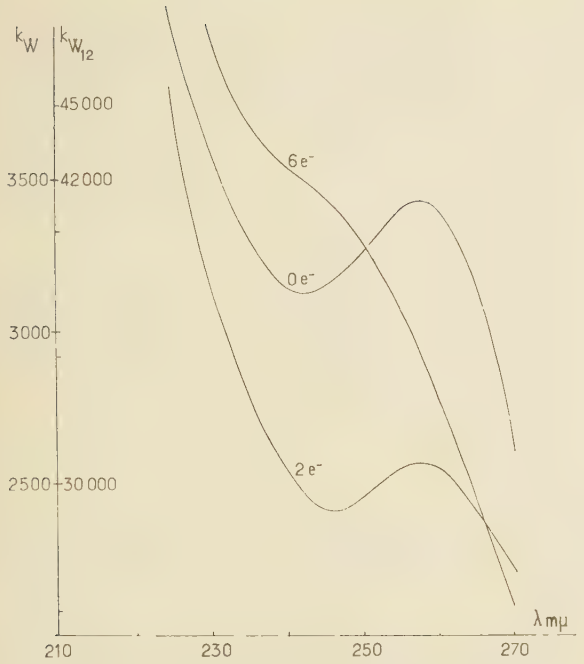
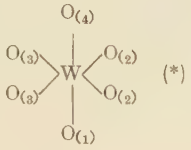


Fig. 1. — Spectres UV comparés du métatungstate et de ses dérivés réduits 2 e^- bleu et 6 e^- rouge.

$n = 3$ pour la formation du sel vert à 9 K, la formule de l'anion s'écrirait donc :

$$[H_3(H_2W_{12}O_{40})]^{9-} \quad \text{ou} \quad (H_2W_{12}O_{37}(OH)_3]^{9-}$$

ce sel correspond à la neutralisation maximum et contient 9 cations par anion.



(*)

Les hydrogènes relatifs à la réaction ci-dessus peuvent logiquement se fixer sur les oxygènes libres $O_{(4)}$ au nombre de 12, chaque W est entouré octaédriquement par 5 oxygènes et 1 (OH). C'est pour la fixation de 12 hydrogènes que la symétrie électronique du complexe dodécacondensé est la plus grande, donc que le composé 6e^- a la stabilité la plus grande. La résistance à l'oxydation diminue beaucoup quand on passe de l'acide rouge (ou des sels acides correspondants) aux sels verts.

La salification progressive de l'acide entraînerait une dissymétrie croissante provoquant une modification du spectre d'absorption pour les formes brune et verte et une stabilité moins grande vis-à-vis de l'oxydation.

Pour les composés 2e^- l'anion à 8 charges négatives délocalisées et la répartition la plus symétrique des atomes est obtenue au contraire pour les sels riches en cations (sels neutres). Sur les sels acides et l'acide solide la présence d'hydrogène sur des oxygènes et la diminution du nombre de cations entraîne une dissymétrie de charges favorable à l'oxydation.

(*) La numérotation des atomes d'oxygène est celle utilisée par Keggin :
$O_{(4)}$: oxygène lié à un seul atome W,
$O_{(3)}$: oxygène lié à deux atomes W d'un même groupe W_3O_{10},
$O_{(2)}$: oxygène lié à deux atomes W de deux groupes W_3O_{10} différents,
$O_{(1)}$: oxygène appartenant au tétraèdre central et lié à trois atomes W.

Ces stades 2e^- et 6e^- ont pu être étudiés par radiocristallographie (3). Les sels de potassium, ammonium et rubidium sont remarquablement cristallisés et tous isomorphes. L'étude structurale complète montre que la disposition des atomes des anions est analogue à celle de la structure de Keggin. Ceci confirme la conservation de la structure de l'ion métatungstique d'origine.

c) *Composé échangeur d'ions de degré de réduction 14e^-.*

Au delà de 6e^- le stade le plus voisin est obtenu en poursuivant l'électrolyse en milieu $1 < pH < 10$. Dès le degré de réduction de 10e^- (à $pH > 7$) les courbes d'absorption ne passent plus par le point isobestique (fig. 18 mémoire précédent). La solution se trouble et l'on recueille un précipité rougeâtre qui a les propriétés d'un échangeur d'ions. Son degré de réduction maximum est voisin de 14 e^- quelles que soient les conditions d'électrolyse (intensité et potentiel de cathode).

L'oxydation de ce composé ayant montré que la structure dodécatungstique n'est pas modifiée, sa formation correspondrait donc à de nouvelles fixations d'hydrogène pour le composé sous sa forme acide.

Les oxygènes $O_{(3)}$ semblent les plus accessibles à l'hydrogénation. La fixation de l'hydrogène par groupement de 3 $O_{(3)}$ correspondrait à un degré de réduction de 10e^- (début de précipitation), la fixation de 2 hydrogènes par 3 $O_{(3)}$ correspondrait à un degré de (14e^-) soit :

$$[H_2W_{12}O_{20}(OH)_{20}], \quad xH_2O.$$

Bien que l'on n'ait pu vérifier directement cette hypothèse, elle semble vraisemblable sur la base des résultats récents sur la liaison hydrogène (liaisons en pont et bifurquées) (2).

Des complexes polynucléaires ont déjà été mis en évidence (avec Co, Cr et V notamment) où des OH servent de « pont » entre les atomes métalliques. L'hypothèse d'hydrogénation des $O_{(3)}$ est donc plausible surtout dans le cas d'ions formés « d'octaèdres agglomérés ».

d) *Degré de réduction 18e^- à 21e^-.*

Il lui correspond un composé amorphe rouge-brun. Il se forme par réduction des solutions métatungstiques de concentration inférieure à 0,007 at-g W/l en présence de composés acides possédant des propriétés coordinatives ($SO_4^=$, $C_2O_4^=$, $H_2PO_4^-$, H_3BO_3, etc...).

L'hydrogénation complète des oxygènes $O_{(3)}$ correspond à un degré de réduction de 18e^- donc à :

$$[H_2W_{12}O_{16}(OH)_{24}], \; xH_2O.$$

Les précipités les plus réduits correspondent à (21e^-) soit à :

$$[H_2W_{12}O_{16}(OH)_{24}], \; xH_2O.$$

où les hydrogènes H_3 sont fixés sur des oxygènes $O_{(2)}$ et doivent former des ponts entre les groupements dodécatungstiques.

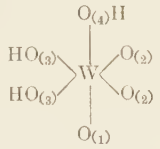
Il faut noter que malgré un degré de réduction égal à celui du composé anionique 21e^-, l'action d'une base ne permet pas de dissoudre le précipité à l'état de composé 21e^-.

e) *Composé anionique rouge-clair 21e^-.*

Les composés solubles 21e^- à 36e^-, n'ont pu être extraits de leur solution aqueuse ni par précipitation, ni par évaporation, ni par solvants. Le composé 21e^- est préparé en milieu acide et la neutralisation de cet acide entraîne une précipitation en un solide comparable au précédent.

On n'a pu de ce fait mettre en évidence la charge de l'anion correspondant. Cependant son comportement vis-à-vis des résines laisse penser que sa charge est faible. On pense que sa formule correspond à : $(H_2W_{12}O_{16}(OH)_{24})^{3-}$,

chaque tungstène est donc entouré octaédriquement par 3 (OH) et 3 oxygènes.



La symétrie de cet anion est en accord avec le fait que sa solution est, malgré un degré de réduction élevé, assez stable à l'oxydation.

f) *Composé solide rouge-orangé 24e⁻.*

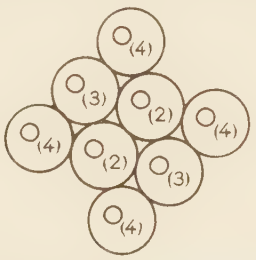
Il correspond au même degré d'oxydation que WO_2 mais sa nature dodécatungstique a été démontrée.

Malgré son aspect lamellaire, il est mal cristallisé ce qui est dû sans doute à des défauts nombreux de la structure.

Tous les oxygènes $O_{(4)}$ et $O_{(3)}$ étant hydrogénés, les oxygènes $O_{(2)}$ commencent à s'hydrogéner à raison de 1 sur 2 :

$$[H_2W_{12}O_{10}(OH)_{30}],\ x\ H_2O \qquad \text{avec} \qquad x \simeq 15$$

L'inertie aux acides et aux bases indique une grande symétrie des associations. Dans l'hypothèse de l'hydrogénation de 6 oxygènes O_2 sur 12, l'association la plus symétrique se ferait par liaisons hydrogène entre les « faces rectangulaires » (schéma ci-contre) des groupements dodécatungstiques : liaison hydrogène entre $O_{(2)}$ et $O_{(2)}H$.

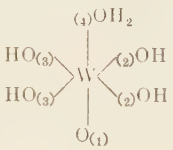


g) *Composés 26e⁻, 31e⁻, 36e⁻.*

Le composé $26e^-$ dont la coloration et le spectre d'absorption se rapprochent de ceux des composés $21e^-$ en solution et $24e^-$ solide doit comporter un environnement du même type pour les atomes de tungstène, soit des oxygènes et des OH seulement. Ce stade devrait donc correspondre à l'hydrogénation totale des oxygènes $O_{(4)}$, $O_{(3)}$ et $O_{(2)}$, c'est-à-dire de ceux qui se trouvent à la « surface » du groupement dodécatungstique, les oxygènes $O_{(1)}$ restant inaccessibles. D'où la formule la plus probable pour le cation $26e^-$:

$$[H_2W_{12}O_4(OH)_{36}]^{4+}.$$

La « surface » de l'ion étant constituée de groupements OH, aucune association n'est possible par liaison hydrogène et il se conserve des ions séparés.



Pour les composés $31e^-$ et $36e^-$ le spectre visible et la coloration indiquent une modification du champ de coordinats du tungstène. Si l'on admet en accord avec l'expérience d'oxydation, que le groupement dodécatungstique se conserve, l'hydrogénation plus élevée que celle du composé $26e^-$ correspondrait à l'apparition d'un environnement du tungstène qui comprend les coordinats $O^=$, $(OH)^-$ et (H_2O) pour certains octaèdres. Si l'on admet que les ligandes H_2O se forment à partir des positions $O_{(4)}$ une formule symétrique possible, pourrait être:

$[H_2W_{12}O_4\ (OH)_{32}\ (OH_2)_4]^{3+}$ ou tout autre forme à charge voisine.

Pour le composé $(36e^-)$ les formules possibles peuvent aller de :

$[H_2W_{12}O_4(OH)_{28}(OH_2)_8]^{2+}$ à $[H_2W_{12}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{6+}$, la dernière étant la plus symétrique.

A partir du stade de réduction $14e^-$ inclus tous les composés solides sont de structure très imparfaite, soit désordonnée par l'existence de nombreuses liaisons hydrogène soit que les cristaux eux-mêmes sont très petits. Aucune étude de diffraction n'a donc pu être faite à leur objet. Le diagramme ne comprend généralement que 2 ou 3 anneaux larges aux petits angles.

h) *Comparaison avec la réduction des autres dodécatungstates.*

Il ne semble pas que l'on ait jusque-là obtenu pour ces derniers des composés aussi réduits qu'avec les métatungstates. Des essais qualitatifs montrent la possibilité d'une réduction poussée, mais les composés obtenus semblent instables.

Le comportement remarquable des métatungstates et la conservation de l'état condensé sont vraisemblablement dus à la présence d'hydrogène à la place des hétéroatomes, B, Si, P, Ge qui ont tendance à conserver un environnement tétraédrique d'oxygènes. Ces oxygènes subissent donc deux attractions antagonistes par W et par l'hétéroatome central. La diminution du degré d'oxydation du tungstène entraîne une augmentation du rayon de l'ion central et sa liaison avec ses coordinats s'affaiblit d'autant plus qu'il s'agit de (OH) ou (OH_2). L'oxygène $O_{(1)}$ est donc attiré de plus en plus par l'atome central B, Si, P, etc... et la dégradation de l'ion dodécacondensé au profit de la formation de l'ion simple $B(OH)_4^-$, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, etc. risque de se produire.

Dans le cas du métatungstate par contre les oxygènes $O_{(1)}$ sont toujours attirés par W sans attraction antagoniste, les hydrogènes centraux subissent l'attraction des oxygènes $O_{(1)}$ au lieu de l'imposer. Aucune tendance à la dissociation n'apparaît.

Conclusion.

La réduction électrolytique du métatungstate de sodium se fait jusqu'au stade W^{III} par l'intermédiaire de différents stades de réduction qui varient selon les conditions expérimentales (tableau I, p. 3215).

Le composé anionique $2e^-$ bleu $(H_2W_{12}O_{40})^{8-}$ est stable à pH $\geqslant$ 5 et en « solution concentrée »

$$(C \geqslant 0{,}007 \text{ at-g. W/l})$$

Les sels de potassium, rubidium, ammonium et pyridinium sont isolés.

Le composé anionique $6e^-$ obtenu en «solutions concentrées » et sous différentes formes selon le pH : rouge pour l'acide ou les solutions salines en milieu fortement acide, brune aux zones intermédiaires de pH (sels acides) et verte à pH > 10.

La formule proposée pour l'acide est :

$$H_{12}(H_2W_{12}O_{40}).$$

L'acide et les sels contenant 4 et 5 K/12W (rouge-brun), 8 et 9 K (verts) sont isolés, 9 acidités seulement peuvent être salifiées. Le seul sel de baryum isolé contient 2,5 Ba/12W.

La structure cristalline des composés $2e^-$ et $6e^-$ fait apparaître un isomorphisme entre tous les sels de cations

symétriques : ils sont cubiques simples et appartiennent au groupe d'espace T_d^1 — $P\bar{4}3$ m. L'étude du sel bleu $K_8(H_2W_{12}O_{40})$, 9 H_2O, montre que l'anion réduit conserve la structure dodécatungstique du métatungstate. La position des atomes alcalins est précisée (3).

Au stade $14e^-$ correspond un oxyhydroxyde brun qui a les propriétés d'un échangeur d'ions acide faible, il est obtenu en milieu acide à des concentrations supérieures à 0,007 at-g. W/l :

$$[H_2W_{12}O_{20}(OH)_{20}],\ xH_2O$$

Au stade 18 à $21e^-$ correspond un oxyhydroxyde rouge-brun obtenu en milieu sulfurique en « solution diluée » (0,005 at-g. W/l) :

$[H_2W_{12}O_{16}(OH)_{24}],\ xH_2O$ pour $18\ e^-$
$[H_2W_{12}O_{16}(OH)_{24}H_3],\ x'H_2O$ pour $21\ e^-$.

Le composé anionique $21e^-$ est obtenu en milieu acide (HCl ou $HClO_4$ 1N) en « solution diluée » (C < 0,007 at-g. W/l).

L'ion correspondant :

$$[H_2W_{12}O_{16}(OH)_{24}]^{3-}$$

rouge clair n'a pas pu être isolé de la solution.

Les composés cationiques $26e^-$, $31e^-$, $36e^-$ sont respectivement colorés en orangé, vert clair et vert. Ils sont obtenus dans les mêmes conditions d'acidité que le composé $21e^-$ mais avec toutes les concentrations en métatungstate. Les formules suivantes sont proposées :

$[H_2W_{12}O_4(OH)_{36}]^{4+}$ pour $26\ e^-$
$[H_2W_{12}O_4(OH)_{32}(OH_2)_4]^{3+}$ pour $31\ e^-$
$[H_2W_{12}O_4(OH)_{24}(OH_2)_8]^{2+}$ ou $[H_{12}W_{12}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{6-}$ } pour $36\ e^-$

Dans le composé $36e^-$ tout le tungstène est à l'état W^{III}. On ne dépasse pas ce stade de réduction.

Entre le composé anionique $21e^-$ et les composés cationiques plus réduits un solide rouge-orangé de degré de réduction $24e^-$ est obtenu en milieu HCl 4N :

$$[H_2W_{12}O_{10}(OH)_{30}],\ xH_2O.$$

Tous les composés obtenus (même très réduits) sont de nature métatungstique comme le montre leur réoxydation en solutions d'acide métatungstique (cas des oxyhydroxydes) ou de métatungstate (cas des sels).

Bibliographie.

(1) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtje et Schwarzman, *Z. für Naturforschung*, 1965, **20** *b*, 725-746.
(2) W. H. Baur, *Acta crystallogr.*, 1965, **19**, 909.
(3) Cl. Tourné et P. Souchay, *C. R.*, 1966, **263**, série C, p. 1142 (L'étude structurale détaillée fera l'objet d'un mémoire.)

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 3e trimestre 1967.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France.